

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM ROZKLADU TĚKAVÝCH UHLOVODÍKŮ V
NEROVNOVÁŽNÉM PLAZMATU
KLOUZAVÉHO OBLOUKOVÉHO VÝBOJE ZA ATMOSFÉRICKÉHO
TLAKU

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUCIE POLÁCHOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM ROZKLADU TĚKAVÝCH UHLOVODÍKŮ V NEROVNOVÁŽNÉM PLAZMATU KLOUZAVÉHO OBLOUKOVÉHO VÝBOJE ZA ATMOSFÉRICKÉHO TLAKU

STUDY OF VOLATILE HYDROCARBON DECOMPOSITION IN NON-THERMAL PLASMA
OF GLIDING ARC AT ATMOSPHERIC PRESSURE

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUCIE POLÁCHOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. ZDENKA STARÁ, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce

FCH-DIP0140/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav fyzikální a spotřební chemie

Student(ka)

Poláchová Lucie

Studijní program

Spotřební chemie (M2806)

Studijní obor

Spotřební chemie (2806T002)

Vedoucí diplomové práce

Ing. Zdenka Stará, Ph.D.

Konzultanti diplomové práce

Název diplomové práce:

Studium rozkladu těkavých uhlovodíků v nerovnovážném plazmatu
klouzavého obloukového výboje za atmosférického tlaku

Zadání diplomové práce:

- seznámení se s principem klouzavého obloukového výboje a experimentálním zařízením
- seznámení s používanými analytickými metodami
- studium produktů rozkladu alifatických a aromatických těkavých uhlovodíků
- vliv podmínek výboje a složení směsi nosných plynů, zejména vliv koncentrace kyslíku

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Lucie Poláchová
student(ka)

Ing. Zdenka Stará, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

SOUHRN

V teoretické části diplomové práce se zabývám principem klouzavého obloukového výboje v nerovnovážném plazmatu, jeho vlastnostmi a použitím na rozklad těkavých organických látek (VOC). Plazmové techniky vytváří perspektivní alternativu ke klasickým metodám jako jsou například adsorpce, biofiltry, termické procesy, vymrazování a kondenzace. Dále je v teoretické části popsána metoda použitá k analýze produktů rozkladu, plynová chromatografie spojená s hmotnostním spektrometrem (GC-MS).

Experimentální část přináší celkový popis aparatury založené na klouzavém obloukovém výboji (GlidArc), v němž byly rozkládány těkavé organické látky. Těkavá organická látka je do reaktoru vnášena ze zásobníku nosným plynem (dusíkem). Jako pracovní plyn byl užíván syntetický vzduch. Na reaktor navazuje zařízení pro odběr vzorků k analýze. Zařízení je vybaveno několika otvory pro odběr vzorků metodou SPME vláken, metodu sorpčních trubiček a speciální otvor pro vstup sondy z přístroje Testo 350 M/XL, který umožňuje okamžitou analýzu nízkomolekulárních látek.

Pro stanovení vysokomolekulárních produktů rozkladu byla využita technika GC-MS. Přímě byly analyzovány produkty rozkladu nasorbované na SPME vláknech, látky sorbované aktivním uhlím byly extrahovány pomocí sirouhlíku.

Analýzou vzorků odebraných pomocí SPME vláken byly nalezeny hlavní produkty rozkladu, kterými jsou v případě hexanu pentanal, 4 metyl-3-pentanal, 2-butoxy-ethanol, pentan a 2-hexen. V případě rozkladu cyklohexanu byly detekovány 3-metyl-butanal, propanal, cyklohexanon, 5-hexenal a 2-pentyn-1-ol, hlavními produkty rozkladu xylenu pak byly metyl-benzen, benzaldehyd, 4-metyl-benzaldehyd, 1-nitroethyl-benzen a metanol-benzen. Vzorky odebrané pomocí sorpčních trubiček po analýze ukázaly, že se sorbovala především látka, která byla rozkládána, ale produkty rozkladu byly přítomny v příliš nízké koncentraci pro adekvátní analýzu. Proto byly sorpční trubičky využity jen pro kvantitativní stanovení rozkladu látek v závislosti na dodávaném výkonu. Závislost rozkladu látek na výkonu byla sledována i pomocí SPME vláken, která byla použita pro kvalitativní stanovení. Získané výsledky byly téměř shodné v obou případech odběrových technik.

Z nízkomolekulárních sloučenin byly při rozkladu všech látek zjištěny v podstatě stejné produkty. Jsou jimi oxid uhličitý, vodík, oxid dusnatý, oxid dusný a voda.

Získané výsledky ukazují, že při rozkladu VOC látek vzniká kromě řady potenciálně nebezpečných produktů rozkladu i významné množství oxidů dusíku, který není šetrný k životnímu prostředí. Proto bude nezbytné se studovanou problematikou dále zabývat zejména s ohledem na omezení generace NO_x . Na základě kinetického rozboru pak bude možné optimalizovat podmínky rozkladu samotných VOC.

KLÍČOVÁ SLOVA

klouzavý obloukový výboj, rozklad VOC, GC-MS, SPME, sorpční trubičky

SUMMARY

Diploma thesis deals with gliding arc discharge in non-equilibrium plasma, its properties and usage for dissociation of volatile organic compounds. Plasma techniques create a perspective alternative to classical methods such as adsorption, biofilters, thermal processes, freezing and condensation. The method used for analysis of dissociation products is described in the theoretical part as well. Method is gas chromatography and it is combined with mass spectroscopy.

The experimental part contains the overall description of GlidArc reactor where volatile organic compounds were dissociated. The volatile organic compound is brought into the reactor from the reservoir by carrier gas (nitrogen); synthetic air was used as working gas. The reactor is connected to the device for sampling. This device has several openings for sampling by SPME fibre method, sorption tubes method and a special opening for probe entry from the device Testo 350 M/XL, which enables instant analysis of low-molecular compounds.

GC-MS was used for determination of high-molecular products of dissociation. Products sorbed on SPME fibres were analysed directly, compounds sorbed by active carbon were extracted by carbon disulphide.

Samples obtained using SPME fibres were analysed. The major products of the dissociation were found due to this analysis, those major products are in the case of hexane: pentanal, 4-methyl-3-pentanal, 2-butoxy-ethanol, pentane and 2-hexene. Major products detected when dissociating cyclohexane were: 1,3-dimethyl-butane, propanal, cyclohexanone, 5-hexenal and 2-pentyn-1-ol. Major products of xylene dissociation were methyl-benzene, benzaldehyde, 4-methyl-benzaldehyde, 1-nitroethyl-benzene and benzenmethanol. After analysis obtained using sorption tubes showed that mainly the dissociated compound was sorbed, but the products of the dissociation were presented in too low concentration for an adequate analysis. For that reason the sorption tubes were used only for quantitative determination of the compounds depending on the power supply. The dependence of the dissociation of the compounds on the power supply was observed using SPME fibres which were used for quantitative determination. The Results obtained by both obtained techniques were almost in accordance.

Speaking of low-molecular compounds, dissociation of all compounds gave the same products, i.e. carbon dioxide, hydrogen, nitrogen oxide, nitrogen dioxide and water. The results show that the dissociation of VOC gives - besides many potentially dangerous dissociation products - significant amounts of nitrogen oxides which is harmful to the environment. Hence it is necessary to be concerned with problems studied in the future mainly with respect to limitation of NO_x generation. It will be possible to optimize the conditions of the VOC dissociation on the basis of future kinetic analysis.

KEYWORDS

Gliding Arc Discharge, dissociation VOC, GC-MS, SPME, sorption tubes

POLÁCHOVÁ, L. *Studium rozkladu těkavých uhlovodíků v nerovnovážném plazmatu klouzavého obloukového výboje za atmosférického tlaku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 55 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Stará, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucí diplomové práce Ing. Zdence Staré, Ph.D. za vedení a pomoc při vypracování. Dále pak doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. a Ing. Haně Grossmanové za poskytnutí pomoci a řady cenných rad při řešení problémů v experimentální části.

OBSAH

1	ÚVOD.....	8
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1	PLAZMA	9
2.1.1	<i>Definice plazmatu.....</i>	9
2.1.2	<i>Gliding arc discharge (GAD).....</i>	11
2.2	TĚKAVÉ ORGANICKÉ LÁTKY	14
2.2.1	<i>Definice, zdroje emisí.....</i>	14
2.2.2	<i>Způsoby zjištění a likvidace VOC.....</i>	14
2.2.3	<i>Plazmové techniky používané na odstranění VOC.....</i>	15
2.2.4	<i>Dopad VOC na životní prostředí a zdraví člověka</i>	15
2.2.5	<i>Fyzikální vlastnosti vybraných uhlovodíků</i>	16
2.3	ANALYTICKÉ A DIAGNOSTICKÉ METODY	18
2.3.1	<i>Plynová chromatografie – hmotnostní spektrometrie</i>	18
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	22
3.1	APARATURA POUŽITÁ V EXPERIMENTU	22
3.1.1	<i>Celkový popis aparatury</i>	22
3.1.2	<i>Reaktor klouzavého obloukového výboje (Gliding Arc Discharge)</i>	22
3.1.3	<i>Zařízení pro odběr vzorku VOC z reaktoru.....</i>	23
3.2.	TECHNIKY DIAGNOSTIKY ANALYZOVANÝCH LÁTEK	27
3.2.1	<i>TESTO 350 M/XL.....</i>	27
3.2.2	<i>Metoda GC-MS (plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem)</i>	29
3.3	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A OSTATNÍ POMŮCKY	31
3.3.1	<i>Chemikálie a pracovní plyny.....</i>	31
3.3.2	<i>Ostatní pomůcky.....</i>	31
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	32
4.1	STUDIE PRODUKTŮ ROZKLADU VOC ZAZNAMENANÉ PŘÍSTROJEM TESTO 350 M/XL..	32
4.1.1	<i>Vlastnosti výboje při různém výkonu přiváděném do reaktoru.....</i>	32
4.1.2	<i>Vlastnosti výboje při průchodu různého složení pracovního plynu a změně výkonu přiváděného do reaktoru</i>	33
4.1.3	<i>Vliv velikosti průtoku pracovního plynu na koncentraci VOC.....</i>	35
4.1.4	<i>Vliv složení pracovního plynu na produkty rozkladu pro tři různé výkony.....</i>	37
4.1.5	<i>Vliv přiváděného výkonu do reaktoru na produkty rozkladu VOC</i>	41

4.2	STUDIE PRODUKTŮ ROZKLADU VOC ANALYZOVANÉ PŘÍSTROJEM GC-MS	44
4.2.1	<i>Určení optimální doby sorpce produktů rozkladu VOC na SPME vlákno.....</i>	44
4.2.2	<i>Vliv přiváděného výkonu do reaktoru na rozklad VOC - analýza SPME</i>	45
4.2.3	<i>Vliv přiváděného výkonu do reaktoru na rozklad VOC - vzorky odebrané sorpčními trubičkami.....</i>	48
5	ZÁVĚR	50
6	LITERATURA.....	52
7	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ.....	54
8	SEZNAM PŘÍLOH.....	55

1 ÚVOD

Diplomová práce se zabývá principem klouzavého obloukového výboje (Gliding Arc Discharge). Studuje jednotlivé části vzniku a růstu plazmového výboje a jeho hlavní využití při rozkladu těkavých organických látek. Klouzavý obloukový výboj je rozvíjející se metoda generace nízkoteplotního plazmatu. Umožňuje průmyslové využití díky své vysoké energetické účinnosti, vysoké selektivitě a efektivitě při řadě reakcí. Klouzavý obloukový výboj je při atmosférickém tlaku jednoduchým a finančně nenáročným způsobem generace netermálního plazmatu. V současné době je zkoumáno možné využití tohoto zařízení v několika oblastech, zejména v oblasti rozkladu různých těkavých organických látek.

Těkavé organické látky (Volatile Organic Compounds) představují v dnešní době závažný problém v oblasti životního prostředí. Většina organických látek je vysoce toxických, karcinogenních a mohou vážně poškodit zdraví člověka. Pokud uniknou tyto látky do atmosféry, zúčastňují se zde více nežádoucích reakcí, a tím napomáhají k celkovému zhoršení stavu životního prostředí. Vzhledem k velkému průmyslovému využití těkavých organických látek, například k výrobě rozpouštědel je náročné hledat vhodné bezpečnější látky, které je nahradí ve výrobě. Proto se výzkum zaměřuje spíše na nalezení vhodných metod k odstranění těchto organických látek z ovzduší.

Metody k odstranění organických látek mohou být klasické například adsorpce, absorpce, tepelná oxidace a jiné, a nebo různé plazmové techniky, konkrétně již výše zmíněný klouzavý obloukový výboj. V diplomové práci se zabývám studiem vhodných podmínek nejefektivnějšího rozkladu těkavých organických látek. Zajímavá je i možnost spojení klasické techniky a plazmové techniky rozkladu organických látek.

Hlavním cílem této diplomové práce je zkoumat rozklad vybraných organických látek v elektrickém výboji za atmosférického tlaku. Byly vybráni tři zástupci organických látek: hexan zástupce alifatických uhlovodíků, cyklohexan jako zástupce cyklických uhlovodíků a xylen jako zástupce aromatických uhlovodíků. Pro stanovení produktů rozkladu těchto látek byla zvolena analytická metoda GC-MS (plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem). Pro sorpci produktů rozkladu byly zvoleny dva různé způsoby, metoda SPME vláken a sorpce na aktivní uhlí umístěné v sorpční trubičce.

Experiment bude studovat různé podmínky, které mohou ovlivnit rozklad organických látek. V praktické části bude sledována závislost rozkladu VOC na množství nosného plynu vstupujícího do reaktoru a vliv výkonu přiváděného do reaktoru na složení produktů rozkladu. Prozkoumán bude vliv množství kyslíku vstupujícího do reaktoru. V experimentu budou metodou GC-MS sledovány hlavní a vedlejší produkty rozkladu a jaké je jejich množství při různých podmínkách rozkladu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Plazma

2.1.1 Definice plazmatu

Plazma je nejrozšířenější hmotou ve vesmíru, zaujímá více než 99 % vesmírné hmoty. Příkladem jsou nitra a atmosféry hvězd či většina mezihvězdné hmoty. V pozemských podmínkách je však díky příliš nízkým teplotám a nízkým energiím zastoupeno jen zřídka. Můžeme jej spatřit jako polární záři nebo v blesku při bouři, jako vodivý plyn v zářivkách či v neonových reklamách. Často bývá označováno jako čtvrté skupenství. Plazmatem se za určitých předpokladů označuje částečně nebo plně ionizovaný plyn, směs atomových jader a elektronů uvolněných z atomového obalu, případně jistého množství neutrálních atomů a dalších částic. Platí v něm stejné zákony jako v plynech, ale odlišuje se od plynů obsahem volných nosičů nábojů. Plazma je vodivé a silně reaguje na elektrické a magnetické pole.

Charakteristickou vlastností plazmatu je kvazineutralita¹. Je to schopnost zaujímat co největší objem a obsahovat průměrně stejný počet kladných a záporně nabitých částic. Další vlastností je kolektivní chování. Navenek se jeví jako jeden celek (nenabitá tekutina). Protože plazma obsahuje volné elektrické náboje, jeho nejvýznamnější fyzikální vlastností je elektrická vodivost, která jej předurčuje k různým technickým aplikacím. Elektrická vodivost závisí na tom, je-li plazma slabě nebo silně ionizované. Ve slabě ionizovaném plazmatu elektrická vodivost narůstá s koncentrací nabitých částic. Při konstantní koncentraci nabitých částic elektrická vodivost klesá s rostoucí teplotou elektronů. U silně ionizované plazmy je situace úplně odlišná: elektrická vodivost nezávisí na koncentraci nabitých částic a narůstá s teplotou elektronů s exponentem 3/2.

Často se plazma rozděluje podle teploty na vysokoteplotní a nízkoteplotní². Vysokoteplotní plazma je charakterizováno vysokou teplotou ($T_g > 10\,000\text{ K}$), vysokým tlakem, nízkou selektivitou a nízkou efektivitou. Příkladem tohoto typu plazmatu je nukleární výbuch, fúze, nitra hvězd, atmosféra hvězd. Naopak nízkoteplotní plazma má teplotu nižší ($T_g < 10\,000\text{ K}$), nízký tlak, omezený výkon (méně než 3 kW), dobrou selektivitu a efektivitu až 90 %. Příkladem jsou plameny, elektrické výboje za sníženého tlaku, elektrický oblouk, plazmatrony.

Reakce probíhající v plazmatu

V plazmatu se uskutečňují reakce především při vysokých teplotách a dochází při nich ke srážkám mezi rychle se pohybujícími atomy, molekulami a elektrony².

Srážky lze rozdělit do následujících hlavních skupin:

- pružné (elastické)
- nepružné (neelastické)
- superelastické

Pružné (elastické)

– platí zákon zachování kinetické energie a hybnosti

$$E_K + E_P = \text{konstanta}, \quad (1)$$

E_K je kinetická energie a E_P je potenciální energie.

$$p_1 + p_2 = \text{konstanta}, \quad (2)$$

p_1, p_2 jsou hybnosti dvou těles.

Nepružné (neelastické)

– částice pohltí část kinetické energie (excitace, disociace, ionizace, záchyt, rekombinace).

Vybrané elementární reakce probíhající v plazmatu³:

Excitace elektronem



Disociace



Elektronový záchyt



Rekombinace



Ionizace



kde X^* je excitovaná molekula.

Ionizaci atomu si lze představit jako překonání přitažlivé elektrické síly mezi kladně nabitými atomovým jádrem a záporně nabitým elektronem tím, že se atomu dodá dostatečné množství energie³.

Superelastické

– částice získá dodatečnou kinetickou energii z energie vnitřní.

Využití vlastností plazmatu

Diskutovaným tématem dnešní doby je spojení vysokoteplotního a nízkoteplotního plazmatu, a co největší využití jeho vlastností. Spojením vysokého výkonu a vyššího tlaku lze generovat relativně studené nerovnovážné plazma umožňující vysokou selektivitu a efektivitu nejrozličnějších chemických procesů². Jednou z těchto aplikací jsou elektrické výboje v plynech, které se využívají např. pro tvorbu ochrany kovů proti korozi či k rozkladu těkavých organických látek, které by měli negativní vliv na životní prostředí. Elektrické výboje zkoumané v laboratorních podmínkách mohou být izotermické, $T_e \approx T_i \approx T_g$, tj. teplota elektronů, iontů a neutrálních částic si jsou přibližně rovny, a netermické, kde $T_e \neq T_i \neq T_g$ (zpravidla však bývá splněno $T_i \approx T_g$).

Parametry, které mohou ovlivnit elektrický výboj jsou:

- druh elektrického výboje a konfigurace elektrod
- velikost přiváděného napětí
- proud tekoucí výbojovým kanálem
- elementární procesy probíhající ve výbojovém kanále
- druh plynu a chemické složení plazmatu
- velikost a materiál elektrod

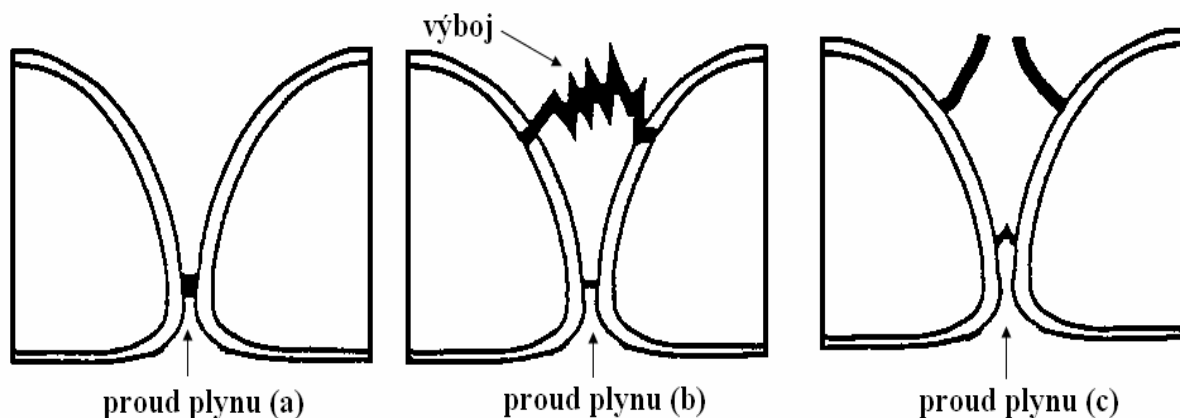
Průmyslové využití plazmatu:

Dlouhými výzkumy plazmatu se dospělo k jeho výjimečným vlastnostem, které lze uplatnit v řadě průmyslových odvětvích a využít jich ku prospěchu člověka, tak i ochraně životního prostředí²:

- plazmové leptání a nanášení kovů
- plazmové stříkání
- plazmové lasery, plynové lasery
- plazmové displeje, plazmové obrazovky
- osvětlovací techniky
- depozice
- fúze
- rozklady VOC
- tokamak

2.1.2 Gliding arc discharge (GAD)

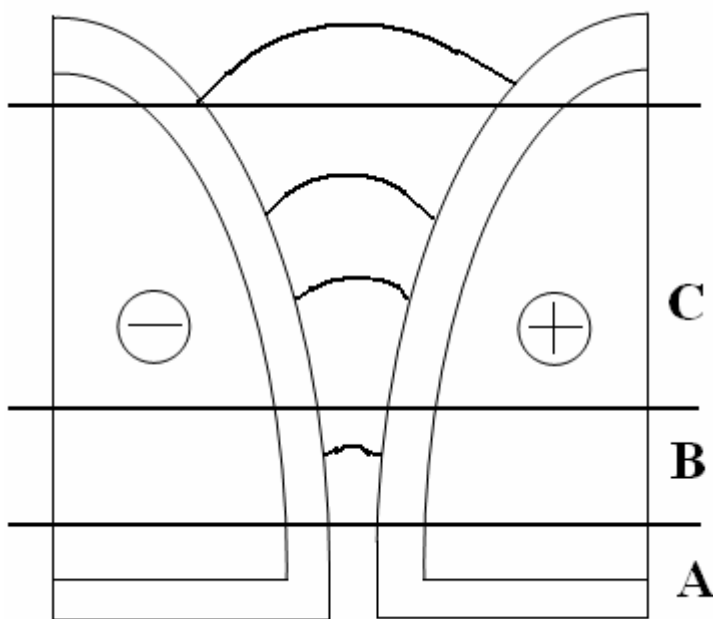
Klouzavý obloukový výboj (**G**liding **A**rc **D**ischarge) je jednou z metod použitých ke generaci nerovnovážného plazmatu i za atmosférického tlaku. Je to výboj, při kterém je vyvinut silný výboj za atmosférického nebo sníženého tlaku s vysokou selektivitou a efektivitou⁴. Patří mezi netermální plazmatické výboje, protože elektrony a ionty mají odlišné Maxwelllovo rozdělení s rozdílnými teplotami. Každý druh částice může potom být ve své vlastní termodynamické rovnováze⁵.



Obrázek 1. Vývoj obloukového výboje: a) vznik výboje v místě nejmenší vzdálenosti elektrod, b) oblouk výboje vyfukován proudem plynu, c) expanze oblouku

Elektrody u tohoto typu výboje jsou vždy tvořeny párem ve tvaru nože a jejich vnitřní strana je zakulacena, aby mohl vzniklý výboj klouzat (Obrázek 1)⁴. Při vložení pracovního napětí se plyn procházející zařízením zapálí, vznikne elektrický oblouk v místě, kde si jsou elektrody nejbližší (1–4 mm). Oblouk postupně roste (klouže) na elektrodách, až expanduje a rozpadne se, tím se přeruší elektrický obvod a následně se zvýší napětí na elektrodách. Poté se výboj při průchodu plynu opět zapálí a celý proces se opakuje⁵. Dráha elektrického výboje je určena geometrií a tvarem elektrod, podmínkami toku plynu a vlastnostmi elektrického zdroje. Optimální rychlost plynu proudícího výbojem je v oblasti $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a více, napětí na elektrodách je typicky od 0,5 do 10 kV a výbojový proud od 0,1 do 5 A⁶. Cyklus klouzavého obloukového výboje může být zkoumán ve dvou zónách, rovnovážné a nerovnovážné zóně. Klouzavý obloukový výboj lze považovat na nerovnovážný výboj za atmosférického tlaku, protože až 80 % celkové energie může být dodáno do plazmatu v nerovnovážném stavu.

Jednotlivé části výboje klouzavého obloukového výboje můžeme rozdělit do tří částí, které vidíme na obrázku (Obrázek 2).



Obrázek 2. Popis jednotlivých částí klouzavého obloukového výboje. A. oblast elektrického průrazu, B. oblast rovnovážného plazmatu, C. oblast nerovnovážného plazmatu

Jednotlivé oblasti klouzavého výboje dle rozdělení na obrázku (Obrázek 2) jsou popsány následovně:

A. Oblast elektrického průrazu – fáze vznícení s rychlým poklesem napětí na elektrodách, zatímco roste proud výbojem s následným zvýšením teploty plynu. Vysokonapěťový generátor poskytuje silné elektrické pole nutné pro zapálení výboje mezi elektrodami v místě jejich nejmenší vzdálenosti. Pro vzdálenost elektrod 1 mm činí v suchém vzduchu za atmosférického tlaku průrazové napětí přibližně 2,5 kV. Tento údaj platí pro rovinné elektrody, v případě hrotů je toto napětí podstatně nižší, neboť v jejich okolí dochází k růstu

intenzity elektrického pole⁷. Charakteristický čas vzniku oblouku τ_i lze definovat⁴ pomocí následující rovnice pro koncentraci elektronů:

$$\frac{dn_e}{dt} = k_i n_e n_o = \frac{n_e}{\tau_i}, \quad (13)$$

kde k_i je ionizační konstanta, n_e koncentrace elektronu a n_o značí koncentraci plynu. Při velikosti elektrického proudu 1 A je hodnota charakteristického času τ_i blízká 1 μ s.

B. Oblast rovnovážného plazmatu – oblast vysoké teploty elektronů i neutrálního plynu.

Po ustálení plazmového kanálu následuje rovnovážná fáze. Teplota neutrálního plynu činí až 10 000 K a je srovnatelná s elektronovou teplotou. Tato teplota je ovšem závislá na množství energie a protékajícím proudem. Doba trvání rovnovážné fáze⁴ je závislá na velikosti proudu podle vztahu:

$$J(T) = (V_o / R)(1 - e^{-t/\tau_L}), \quad (14)$$

kde $J(T)$ je elektrický proud, V_o napětí, R je průměr oblouku a τ_L je doba trvání rovnovážné fáze (cca 1 ms).

C. Oblast nerovnovážného plazmatu – oblast termodynamické nerovnováhy. Elektronová teplota je řádově vyšší než teplota neutrálního plynu. Následuje zhášení a nová průrazová fáze, tedy výboj se znovu objevuje v oblasti A. Tato oblast výboje začíná v momentě, kdy délka oblouku dosáhne kritické délky l_{crit} :

$$l_{crit} = V_o^2 / (4WR), \quad (15)$$

kde V_o napětí, W je rozptýlená energie na jednotku délky oblouku a R je průměr oblouku. Dochází k prudkému ochlazení plazmatu až na teplotu v rozmezí 1000–3000 K, přičemž teplota elektronů stále dosahuje hodnot okolo 15 000–20 000 K a vibrační teplota se pohybuje v intervalu 3000–5000 K⁶.

2.2 Těkavé organické látky

2.2.1 Definice, zdroje emisí

Těkavou organickou látkou (VOC – Volatile Organic Compound) se podle Zákona č. 86/2002 Sb. (zákon o ochraně ovzduší) rozumí jakákoli organická sloučenina nebo směs organických sloučenin, s výjimkou metanu, která při teplotě 20°C (293,15 K) má tlak par minimálně 0,01 kPa, nebo má odpovídající těkavost za konkrétních podmínek jejího použití, a která může v průběhu své přítomnosti v ovzduší reagovat za spolupůsobení slunečního záření s oxidy dusíku za vzniku fotochemických oxidantů⁸. Mezi ně patří především aromatické (benzen, toluen, styren,...) i alifatické (hexan, heptan,...) uhlovodíky, halogenované organické látky (tetrachlormetan, metylbromid,...), spadá sem i benzín a ropné produkty. Vyskytují se nejen ve fázi plynné, ale také v kapalně a znečišťují tak zdroje vody a další části životního prostředí⁹.

Mezi přirozené zdroje emisí těkavých organických látek patří produkce organických látek stromy a jinými rostlinami. Hlavním zdrojem jsou látky uvolňované jehličnatými stromy z pryskyřice. Vzhledem k velice širokému použití této skupiny látek, je velmi obtížné konkrétně označit potenciální zdroje emisí. K jejich dalším zdrojům patří kromě výše uvedených také spalování fosilních paliv, které unikají při nedokonalém spalování paliva. Emise VOC se mohou dostat do ovzduší při těchto aplikacích:

- Spalování fosilních paliv: jedná se o spalování různých druhů fosilních paliv jak v mobilních (silniční doprava), tak ve stacionárních spalovacích zařízeních.
- Organické látky se používají v barvách a sprejích, proto může při výrobě a aplikacích barev docházet k úniku organických látek.
- Úniky mohou nastat také při nejrozličnějších průmyslových procesech, zejména čištění, odmašťování, využití rozpouštědel. Časté využití organických látek je také v textilním průmyslu.
- Při zpracování ropy v rafinériích lze předpokládat únik VOC do prostředí, při zpracování kaučuku nebo při skladování a manipulaci s ropnými produkty. Důležitým faktorem je teplota, proto se doporučuje skladovat tyto látky v chladných podzemních místnostech.
- Pokojové VOC: tak jsou označovány organické sloučeniny, které jsou součástí domácích prostředků. Jsou obsaženy v barvách, čistících a dezinfekčních prostředcích, leštících přípravcích, repelentech. Z těchto přípravků se organická rozpouštědla uvolňují nevhodným skladováním nebo přímo při jejich používání.

2.2.2 Způsoby zjištění a likvidace VOC

Základní představu o únicích těkavých organických látek si lze udělat z bilance daného průmyslového provozu. Množství unikající látky můžeme definovat například pomocí znalosti její koncentrace ve vypouštěném vzduchu a z jeho objemu. U zapáchajících látek můžeme úniky zjistit čichem⁹. K přesnému stanovení obsahu těchto látek je možné využít celou řadu metod. Instrumentální možnosti zahrnují například plynovou chromatografii spojenou s vhodným detektorem, například FID (plamenový ionizační detektor) nebo ECD

(detektor elektronového záchytu). Dále lze využít hmotnostní spektrometrii, nebo infračervenou spektroskopii. K dispozici jsou i různé mobilní terénní analyzátory, které lze použít přímo tam, kde je potřeba přítomnost látek zjistit. Měření VOC a s ním spojenou i možnost likvidace nám nabízejí mnohé komerční laboratoře a výzkumná pracoviště⁸.

Nejjednodušším způsobem, jak omezit výskyt VOC ve vzduchu, je prevence úniku těchto látek. V některých aplikacích lze VOC použít jako rozpouštědla nahradit jinými látkami, které jsou k životnímu prostředí šetrné. Například při extrakci lze místo dvou fází voda – organická látka použít dvě nemísitelné vodné fáze⁸. Rovněž lze nahradit nátěrové hmoty ředitelné organickými rozpouštědly za nátěrové hmoty ředitelné vodou. Při spalování lze dosáhnout snížení negativních emisí správným seřízením motoru nebo použitím katalyzátoru.

V průmyslových aplikacích, kde nelze VOC plně nahradit jinou látkou, se na snížení emisí používají různé techniky odstraňování VOC z ovzduší. Techniky lze rozdělit do dvou základních skupin: klasické a plazmové techniky⁸.

2.2.3 Plazmové techniky používané na odstranění VOC

Je známo mnoho technik, které lze použít na rozklad VOC. Mezi nejpoužívanější techniky patří: sorpční techniky (adsorpce), biofiltry, termické procesy, vymrazování, kondenzace, membránové separace plynů, makromolekulární enzymy, atd. Nově zkoumané je použití plazmových technik. Plazmové techniky jsou zdaleka výhodnější oproti běžným technikám díky účinnosti rozkladu v neizotermickém plazmatu. Produkovaném elektrickým výbojem. Je to dáno tím, že u tepelných technik se zahřívá celý objem plynu pro dosažení rozkladu, čímž se spotřebovává hodně energie. Při plazmových technikách se energie spotřebuje na produkci energetických elektronů, které následně disociují a ionizují okolní plyn. Vznikají tak volné radikály a ionty, jejichž nárazem na molekulu organické látky probíhají žádoucí rozkladné reakce⁹. Touto technikou se dají disociovat i relativně malé koncentrace těkavých organických látek.

Komplikace při používání plazmových technik souvisí s nestabilitou výboje v čase a prostoru, vysokými teplotami výboje, složitými vlivy proudového pole a geometrií reaktoru¹⁰. Tyto problémy je třeba vyřešit optimálním nastavením parametrů pro jednotlivé aplikace. Nejefektivnějšího odstranění VOC lze docílit kombinací běžných technik s plazmovými technikami.

2.2.4 Dopad VOC na životní prostředí a zdraví člověka

Těkavé organické látky uvolněné do životního prostředí mohou kontaminovat půdy, zásoby podzemní vody a především ovzduší. Mnohé z této široké skupiny látek se podílejí na reakcích, například s oxidy dusíku za slunečního svitu (fotochemické reakce), které podmiňují vznik škodlivého přízemního ozonu (fotochemický smog). Přízemní ozon má negativní vliv na zdraví člověka a je problémem zejména ve velkých městech. Může také ohrozit mnohé zemědělské plodiny¹⁰⁹.

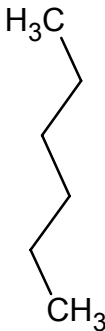
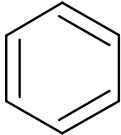
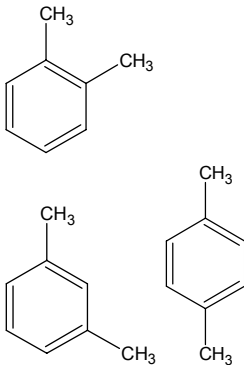
Na lidský organismus působí široká škála různých typů látek, proto jsou jejich dopady na organismus tak různorodé. Mohou nastat negativní vlivy spojené s přímým působením na zdraví člověka. Jsou to rizika spojená s dlouhodobějším vdechováním některých látek, jako je podráždění smyslových orgánů, bolest hlavy, ztráta koordinace, poškození jater, ledvin

nebo centrálního nervového systému. Některé z VOC jsou podezřelé nebo prokázané karcinogeny (například benzín). Mezi rizika spojená s těkavými organickými látkami patří zejména nebezpečí výbuchu a vznik požáru. Jsou to tedy látky především hořlavé, což je spojeno s jejich značnou těkavostí. Pokud by došlo k úniku takovéto látky, může vzniknout nebezpečná směs se vzduchem, po kontaktu s ohněm by mohlo dojít již ke zmiňovanému výbuchu nebo požáru¹⁰.

2.2.5 Fyzikální vlastnosti vybraných uhlovodíků

Pro experiment byly vybrány tři organické látky, hexan – zástupce alifatických uhlovodíků, cyklohexan – zástupce cyklických uhlovodíků a xylen – zástupce aromatických uhlovodíků. V následující tabulce (Tabulka I) jsou uvedeny jejich vlastnosti a toxicity¹¹.

Tabulka I. Fyzikální vlastnosti vybraných uhlovodíků

	hexan	cyklohexan	xylen
sumární vzorec	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₂	C ₈ H ₁₀
chemická struktura			
molární hmotnost (g.mol ⁻¹)	86,18	84,16	106,17
hustota při 20 °C (g.cm ⁻³)	0,66	0,78	0,86
bod tání (°C)	– 95,00	6,00	-34,00
bod varu (°C)	69,00	81,00	137-143
tlak nasycených par při 20 °C (hPa)	160,00	103,00	10,00
CAS číslo	110-54-3	110-82-7	1330-20-7
bezpečnostní informace	R 11-38-48/20-51/53-62-65-67; S 9-16-29-33-36/37-61-62	R 11-38-50/53-65-67 S 9-16-25-33-60-61-62	R 10-20/21-38 S 25

Charakteristické chemické a toxické vlastnosti vybraných organických látek

- vysoce hořlavé
- dráždí kůži
- páry těchto látek mohou způsobit spavost a závratě
- zdraví škodlivé
- při použití mohou vyvolat poškození sliznic
- vysoce toxické pro vodní organismy
- mohou vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí¹¹

Bezpečnostní podmínky manipulace a skladování organických látek

Základním pravidlem je bezpečná manipulace s těmito látkami. Je nutné uchovávat zásobní láhve těchto organických látek na speciálním místě, určeném pro jejich skladování. Místo, kde jsou skladovány, musí být dobře větrané. Dále také musí být zabezpečeno ochranným zámkem, aby s těmito látkami nemohly manipulovat neoprávněné osoby. Místo skladování musí být dále v dostatečné vzdálenosti od možného místa vzplanutí. Při manipulaci s těmito organickými látkami je nutné používat ochranné pomůcky (plášť, rukavice, brýle a další). V místě pracoviště s těmito látkami je zapotřebí provést preventivní opatření proti výbojům statické elektřiny a zabránit uvolnění těchto látek do ovzduší. Proto je důležité, aby místo pracoviště bylo dostatečně větrané. Při požití organických látek nikdy nevyvolávat zvracení, okamžitě zavolat lékařskou pomoc a informovat lékaře o požití látky. Nevylévat zbytky organických látek do kanalizace. Organické látky musí být zneškodněny jako nebezpečný odpad¹¹.

2.3 Analytické a diagnostické metody

2.3.1 Plynová chromatografie – hmotnostní spektrometrie

Plynová chromatografie – hmotnostní spektrometrie (GC-MS, Gas Chromatography – Mass Spectrometry) je kombinací dvou analytických separačních metod. Spojení vysoké separační schopnosti plynové chromatografie s identifikačními možnostmi hmotnostní spektrometrie je velmi účinné a používané pro analýzu a identifikaci těkavých organických látek. Touto metodou lze získat dva druhy záznamů, a to chromatogram, který nás informuje o počtu složek přítomných ve vzorku, a hmotnostní spektra jednotlivých píků, z kterých určujeme kvalitu složek. Lze také prokázat současnou eluci více složek v jednom píku. Z výsledného chromatogramu určíme retenční čas příslušející danému píku látky a identifikujeme látku podle databáze retenčních časů v elektronické knihovně¹². Hlavní výhodou GC-MS je její využití jak ke kvantitativní, tak i ke kvalitativní analýze. Umožňuje určit jaké látky se nacházejí v daném vzorku a množství této látky.

Plynová chromatografie

Významná analytická separační metoda, která využívá dvě různé fáze. Mobilní (pohyblivou) fázi, což je plyn, a stacionární fázi umístěnou v trubici (koloně). Vzorek určený k analýze se dávkuje do proudu plynu (mobilní fáze) a je unášen kolonou (stacionární fází). Aby mohl být vzorek transportován, musí se ihned přeměnit na plyn. V koloně se složky separují na základě různých schopností poutat se na stacionární fázi. Jakmile složky opustí kolonu, indikuje je detektor. Signál z detektoru se vyhodnocuje a z časového průběhu intenzity signálu se určí druh a kvantitativní zastoupení složek¹³.

Důležitý význam v plynové adsorpční chromatografii má výběr kolony.

Náplňové kolony jsou trubice naplněné sorbenty nebo nosiči pokrytými kapalnou fází. Převážně jsou vyrobeny z oceli nebo skla o průměru 2 až 3 mm a délky 1 až 3 m. Mají vyšší kapacitu než kapilární kolony. Příklady náplní adsorbentů pro adsorpční chromatografii jsou silikagel, grafitizované saze a aluminium (oxid hlinitý). Jako molekulová síta se používají hlinitokřemičitany. Nosiče kapalné fáze pro rozdělovací chromatografii bývají na bázi křemeliny (oxid křemičitý). Používají se tak, aby se při separaci neuplatňovaly jejich adsorpční schopnosti¹³.

Dalším typem kolon jsou *kapilární kolony*. Nosičem stacionární fáze jsou jejich vnitřní stěny. Vyrábí se většinou z taveného křemene. Vnitřní průměr kolon je v rozmezí 0,1–0,6 mm, tloušťka filmu stacionární fáze je 0,25–5 μm, délka 15–60 m, kapacita 50–15 μg a účinnost 1000–3000 teoretických pater na 1 m. Pro většinu aplikací postačuje délka kolony 30 m. Větší průměr kolony dává možnost pojmout více vzorku¹².

Významnou úlohu hrají i detektory. Je mnoho možností, např. tepelně-vodivostní detektor, plamenový ionizační detektor, plamenový fotometrický detektor či detektor elektronového záchytu. Každý je specifický a má své určité vlastnosti.

V samotné metodě GC-MS se využívá spojení GC s náplňovými kolonami, které jsou omezeny snížením množství mobilní fáze vstupující do iontového zdroje MS. Do prostoru mezi chromatografickou kolonou a iontovým zdrojem je zařazen separátor, pracující na principu odstranění přebytku hélia jako nosného plynu. Průtok mobilní fáze kapilární

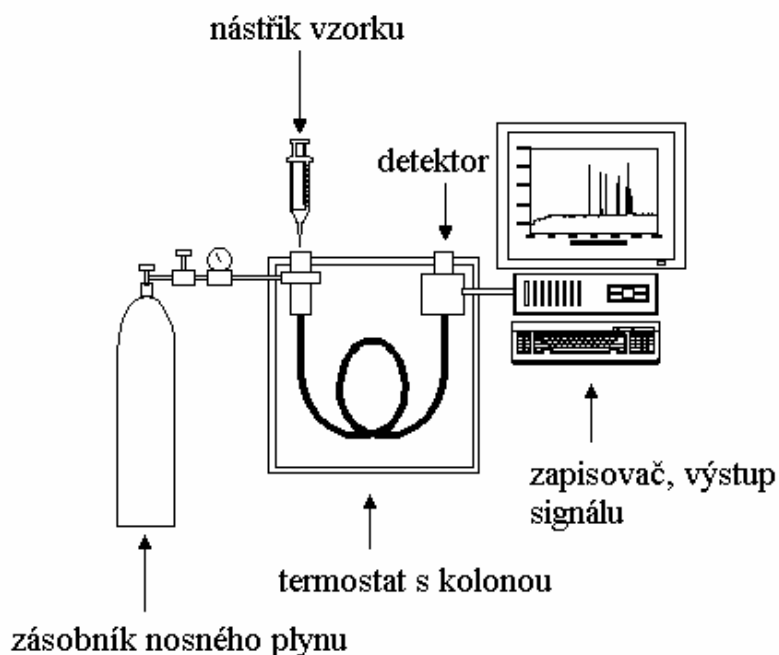
kolonou je nižší a vakuový systém jej odčerpá při svém výkonu tak, že kapilární kolona je zavedena do evakuovaného prostoru MS těsně před iontový zdroj. Použití hélia jako nosného plynu je daleko výhodnější při spojení GC s iontovou pastí. V ostatních případech, zejména u ionizace elektronových iontů, je přednostně ionizováno helium a srážky jeho iontů s analyty mají vyšší účinný průřez pro interakci analytů s primárními elektrony, což vede k vyšším ionizačním výtěžkům¹².

Tato metoda se stala nepostradatelnou k identifikaci neznámých složek směsí. Využívá se při sledování technologických procesů, jakostních parametrů surovin a velké uplatnění našla při analýze objektů životního prostředí. Z výsledného chromatogramu lze získat hmotnostní spektrum každé složky vzorku a identifikovat ho porovnáním s knihovnou spekter sloučenin.

Instrumentace plynové chromatografie

Jednoduché schéma plynového chromatografu je znázorněno na obrázku níže (Obrázek 3). Přístroj je vybaven zásobní láhví nosného plynu, většinou helia. Množství jeho vstupu do chromatografické kolony se reguluje ventilem průtoku. Při nástřiku analyzovaného vzorku dojde zpravidla k jeho zplynění a rozdělení na dvě části. Hlavní část se nosným plynem vymyje do ovzduší a zbytek vzorku se přivede do kapilární kolony, která je umístěna v termostatu. Účelem této úpravy je redukce objemu dávkovaného vzorku na úroveň limitu kapacity kolony pro stopové analýzy. Teplota kolony během měření může být konstantní nebo může být nastaven teplotní program podle druhu analyzovaných látek. Termostat je navržen tak, aby byla teplota v celém prostoru konstantní¹⁴.

Detektor je umístěn také v termostatu a zachycuje látky vycházející z chromatografické kolony. Přítomnost jednotlivých komponent může být zaznamenána pomocí měření některých fyzikálních vlastností závislých na detektoru. Jedním z nejběžnějších detekčních systémů je plamenový ionizační detektor (FID). Detektor je tvořen malým plamenem (vodík nebo vzduch) v kovovém prostoru. Organické sloučeniny vycházející z kolony se oxidují a v plameni vytvářejí ionty. Jsou-li v plameni přítomny organické molekuly, dojde k ionizaci. Ionty dále postupují na sběrnou elektrodu, na které je neustále udržován negativní potenciál. FID detektor tedy měří změny ionizačního proudu vodíkového plamene v důsledku přítomnosti vyloučené (eluované) složky vzorku. Vzniklé ionizované částice zaplňují prostor mezi elektrodami a snižují jeho odpor, a tak může procházet proud. Pozorovaný průchod proudu je výsledkem koncentrace nabitých částic přítomných v plameni a chemické struktury molekuly. Odezva proto slabě kolísá pro dané typy sloučenin a počty uhlíků. Signál je dále zesílen elektroměrem a zaznamenán zapisovačem¹⁵.



Obrázek 3. Plynový chromatograf

Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je separační technika, která převádí vzorek na ionizovanou plynnou fázi a vzniklé ionty separuje podle hodnoty podílu jejich hmotností a náboje (m/z). Základními kroky v této technice jsou: odpařování vzorku, ionizace, akcelerace iontů do hmotnostního analyzátoru, separace iontů hmotnostním filtrem, detekce iontů.

Ionizaci molekuly (M) složky a vznik molekulárního iontu (M^+) o jednotkovém náboji lze popsat reakcí¹³:



Následný rozpad molekulárního iontu (M^+) na fragmentový ion (A^+) a elektroneutrální částici (m^0) popisu rovnice:



Vysoké vakuum v zařízení (10^{-4} – 10^{-8} Pa) brání vzájemným kolizím částic v plynné fázi. Ve většině spektrometrů nastane ionizace vzorku zpravidla nárazem prudce letících elektronů nebo se využije chemická ionizace, kdy ionty vznikají chemickou reakcí. Po ionizaci následuje analýza studovaného vzorku. Hmotnostní spektrometr obsahuje tyto součástky: vstup vzorku, iontový zdroj, hmotnostní analyzátor a detektor¹⁶.

Instrumentace hmotnostního spektrometru

Schéma hmotnostního spektrometru je znázorněno na obrázku (Obrázek 4). Analyzovaný vzorek postupně prochází přes čtyři hlavní části hmotnostního spektrometru: vstup vzorku, iontový zdroj, analyzátor a detektor¹⁷. Vzorek vstupuje do iontového zdroje v plynném stavu. Ve zdroji je bombardován elektronovým svazkem, dochází k ionizaci analyzovaných atomů, sloučenin a molekul. Z neutrálních molekul nebo prvků se vytváří ionty, které se při přebytku vnitřní energie získané při ionizaci dále štěpí na fragmentové ionty, radikály a neutrální

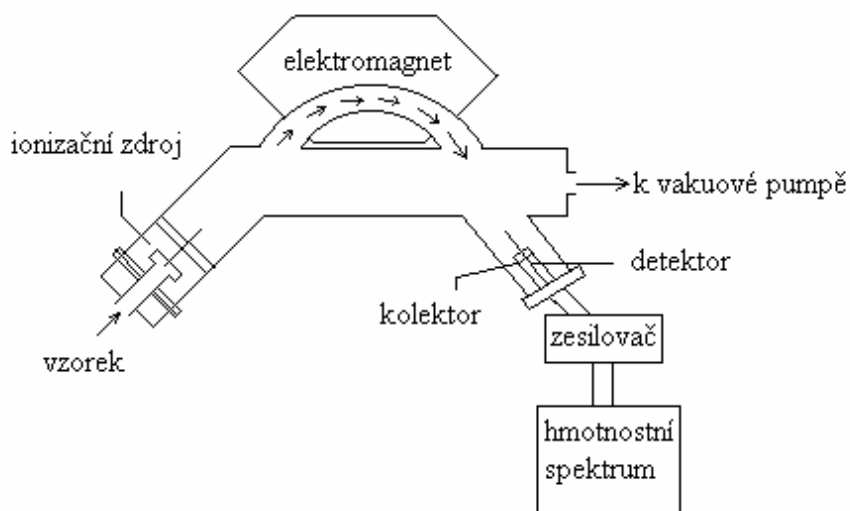
částice. Vzniklé ionty procházejí akcelerační komorou, tam jsou urychleny napětím U na určitou rychlost v . Nabité ionty jsou pak separovány v analyzátoru, kde se rozdělí podle poměru hmotnosti k náboji (m/z). Důležitým parametrem analyzátoru je jeho rozlišovací schopnost. Nízkorozlišovací analyzátor jsou schopny stanovit molekulovou hmotnost analyzovaných látek s přesností na jednotky či desetiny, vysokorozlišovací systémy umožňují přesnost na 3 až 4 desetinná místa.

Nejpoužívanějším hmotnostním analyzátozem je kvadrupólový hmotnostní filtr, tvořený čtyřmi tyčemi, přičemž dvě protilehlé jsou vždy elektricky propojeny. Na dvojici tyčí se vkládá střídavé napětí se superponovanou stejnosměrnou složkou. Filtr se ladí změnou vkládaného napětí. Tento analyzátor je robustní a nenáročný na obsluhu i údržbu, uplatňuje se zejména v malých stolních systémech s nízkým rozlišením.

Ionty opouštějící analyzátor jsou detekovány v detektoru, který převádí urychlené ionty na proud elektronů. Detektor zaznamená pouze nabitě částice (ionty). Částice bez náboje nejsou zpracovány a neregistrovány, neboť nepodléhají působení elektrického a magnetického náboje. Mezi nepoužívanější detektory patří elektronový násobič a fotonový násobič¹⁷.

Elektrodový násobič obsahuje další množství elektrod, které zesilují elektronový proud. Detektor je konstruován jako zužující se trubice, kde do rozšířeného místa dopadají ionty. Iont vyrazí elektron a ten dopadá na místo s méně negativním potenciálem a vyrazí další elektrony. Signál se dalšími nárazy elektronů zvyšuje. Zesílený proud elektronů je veden z detektoru přes zesilovač do datasytému. Zde příslušný program zobrazuje hmotnostní spektrum analyzovaného vzorku a další program je určený k jeho vyhodnocení. Detektory tohoto typu mají vysokou citlivost, ale jejich životnost je přibližně jeden rok.

Vakuový systém udržuje dostatečné vakuum v systému. Je zapotřebí, aby nedošlo ke srážce iontů s jinou částicí během celé jeho cesty hmotnostním spektrometrem¹⁸.



Obrázek 4. Hmotnostní spektrometr

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

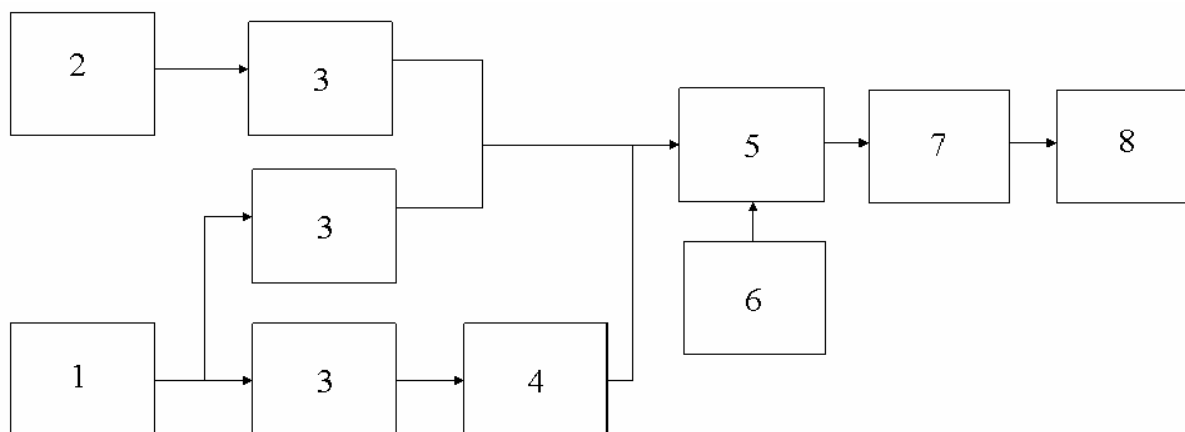
3.1 Aparatura použitá v experimentu

3.1.1 Celkový popis aparatury

Celkový popis aparatury je znázorněn na obrázku (Obrázek 5). Plyny použité v experimentu jsou do reaktoru přiváděny ze zásobních lahví přes průtokoměry, kterými lze regulovat množství plynu přivedeného do reaktoru v jednotkách $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$.

Nosný plyn (dusík) ze zásobní tlakové láhve prochází přes průtokoměr do zásobní láhve s VOC, kde se o ni obohacuje, a unáší VOC do reaktoru. Za zásobní láhve se nosný plyn mísí s pomocným plynem (vzduchem). Vzduch je směs dusíku a kyslíku v poměru 1:3. Spolu vstupují tryskou do reaktoru, kde se příslušná VOC rozkládá.

V dostatečné vzdálenosti od reaktoru je místo pro odběr vzorků k analýze a odpad produktů tak, aby škodlivé splodiny z rozkladu nevstupovaly do prostoru laboratoře.



Obrázek 5. Popis aparatury: 1- zásobní láhev dusíku, 2- zásobní láhev kyslíku, 3- průtokoměry, 4- zásobní láhev s VOC, 5- reaktor, 6- zdroj, 7- odběr vzorků k analýze, 8- odpad.

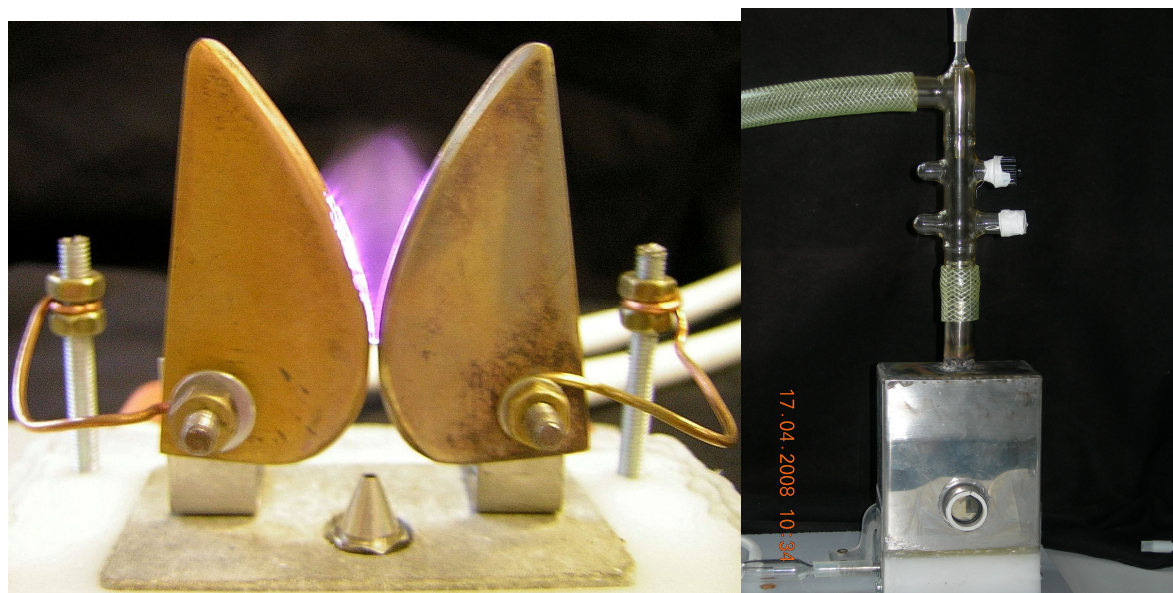
3.1.2 Reaktor klouzavého obloukového výboje (Gliding Arc Discharge)

Reaktor použitý k rozkladu VOC je složen z páru měděných elektrod ve tvaru nože, na které je přiváděno vysoké napětí ze zdroje. Mezi elektrodami je umístěna kovová tryska, kterou vstupuje pracovní plyn do mezielektrodového prostoru. Tryska má průměr 1,5 mm, mezielektrodová vzdálenost je 0,6 mm a vzdálenost bodu průrazu výboje od trysky, s které vychází plyn je 2,3 cm. Pokud vložíme na elektrody dostatečně vysoké napětí (řádově kV), nastane v místě, kde jsou si elektrody nejbližší průraz. Vznikne plazmový kanál (výboj), který se pohybuje a roste ve směru proudu nosného plynu. Dosáhne-li plazmové vlákno maxima přetrhne se, přeruší se proud a napětí proudového zdroje se zvyšuje dokud nenastane další průraz. Při vzniku plazmového kanálu vzniká současně výboj produkující reaktivní plazma o nízké teplotě nosného plynu.

Elektrody jsou zakryty keramickými deskami spojenými kovovými úchytkami. Desky zamezují částečnému odchodu pracovního plynu do okolí reaktoru a regulují vstup pracovního plynu přímo na elektrody.

Celý reaktor je chráněn kovovým krytem, aby splodiny vznikající při rozkladu VOC nevstupovaly do prostoru laboratoře. Na kryt je připevněno zařízení pro odběr vzorků k analýze a za ním je vyveden odtah splodin mimo prostor pracoviště. Obrázek 6 ukazuje vzhled reaktoru ze vnitř (přímý pohled na elektrody) a vzhled reaktoru z venku.

Reaktor je napájen ze zdroje stejnosměrného napětí. Připojení kladného a záporného pólu k reaktoru nemá vliv na výboj. Není tedy nutné dávat pozor na připojení a lze póly i prohodit. Připojení ovšem ovlivňuje záření elektrod. Elektroda, na kterou je připojen záporný pól se stává katodou a při pohledu září více.

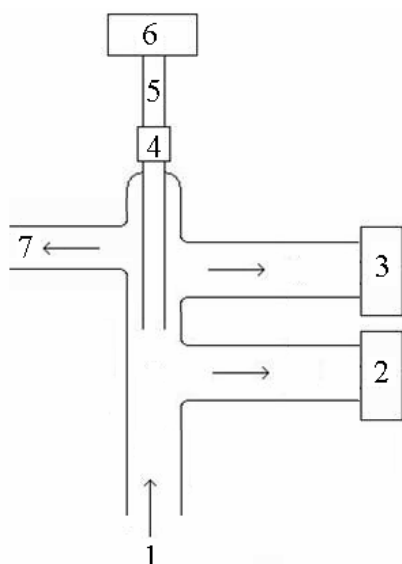


Obrázek 6. Reaktor klouzavého obloukového výboje bez krytu (vlevo) a s krytem (vpravo)

3.1.3 Zařízení pro odběr vzorku VOC z reaktoru

Zařízení pro odběr vzorku je pevně připojeno nad reaktor, aby produkty rozkladu postupovaly směrem proudu pracovního plynu k místu odběru vzorků. Skládá se z několika částí. Záleží jakým způsobem vzorek odebíráme a jakou technikou jej budeme analyzovat.

Možnosti odběru vzorku vidíme na obrázku (Obrázek 7) a popis odběrů je uveden v legendě obrázku.



Obrázek 7. Zařízení pro odběr vzorků: 1. vstup produktů rozkladu, 2. odběr vzorků testem, 3. odběr vzorků metodou SPME, 4. silikonové těsnění, 5. sorpční trubička, 6. čerpadlo, 7. odtah do odpadu

Pokud je vzorek odebírán jednou z metod ostatní otvory jsou utěsněny, aby jimi nedocházelo k úniku vzorku do prostor laboratoře. Otvor určený k odběru vzorků Testem je utěsněn teflonovou páskou. Otvor k odběru vzorků metodou SPME je utěsněn chromatografickým septem, které je pravidelně po určité době měněno, a ještě izolován teflonovou páskou. Trubička určená k odběru vzorků sorpčními trubičkami je utěsněna zatavenou polyethylenovou hadičkou.

Solid Phase Microextraction (SPME)

Mikroextrakce tuhou fází (Solid Phase MicroExtraction) je nejmladší extrakční technikou a metodou přípravy vzorků. SPME je metoda určená k velmi snadnému odběru vzorku, jeho zakoncentrování (zakonzervování) a následné analýze, bez nutnosti provádět další kroky na jeho úpravu. SPME vlákno tvoří malé množství pevné fáze – film o tloušťce od 10 do 100 μm , který je nanesen na dlouhém křemenném vlákně. Takto vzniklé vlákno je pak v přímém kontaktu s fází po předem stanovený čas. Pro jednodušší manipulaci s vláknem, jak v době před extrakcí, tak po ní je vlákno ukryto v ocelové (jehle), s možností vysunout jej na potřebnou dobu expozice. Zařízení bylo vyvinuto z upravené stříkačky používané k dávkování vzorku v plynové chromatografii¹⁹.

Materiály tvořící polymerní film nanesený na křemenném vlákně jsou vybírány tak, aby k nim měly organické sloučeniny zvolené pro extrakci co nejvyšší afinitu. Přesto ve většině případů nedochází k úplnému vyextrahování z matrice vzorku. Mezi fází vzorku a polymerním filmem na vlákně dochází po určité době k ustanovení rovnováhy. V okamžiku jejího dosažení už polymerní fáze analytu dále nekumuluje. V závislosti na typu použité fáze se extrakce liší fyzikálně-chemickou povahou probíhajících dějů (absorpce, adsorpce, kapilární kondenzace, atd.)¹⁹.

Desorpce analyzovaných vzorků probíhá tepelně přímo v injektoru plynového chromatografu. Desorbované analyty jsou pak bez jakýchkoliv úprav kvantitativně převedeny z polymerní fáze na kolonu chromatografu. SPME je kompatibilní jak s náplňovými kolonami, tak s kapilárními kolonami i různými typy injektorů u plynových chromatografů. Metodu je možné aplikovat jak na kapalné, tak i plynné vzorky.

V našem případě tvořila polymerní fázi na křemenném vlákne směs divinylbenzen, carboxen, PDMS (polydimethylsiloxane) tloušťky 50–30 μm . Před použitím bylo nutné vlákna aktivovat, v našem případě to bylo při 270°C na jednu hodinu v plynovém chromatografu¹⁹.

SPME vlákno s jehlou je pro snadnější manipulaci uloženo v držáku, aby nedošlo při používání k poškození. Jehla s vláknem je vložena do malého držáku, kde je pevně přichycena. Všechno je navíc chráněno dalším krytem pro snadnější ovládání, ukázku vidíme na obrázku (Obrázek 8).



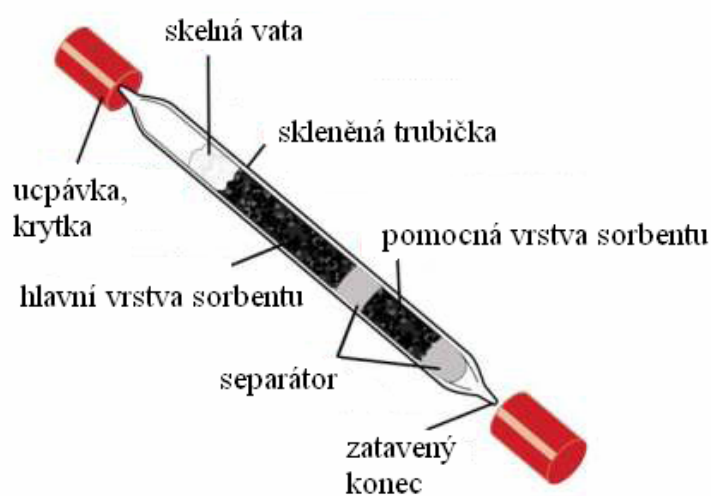
Obrázek 8. SPME vlákno

Sorpční trubičky (Orbo™ Tube Instruction Sheet)

Stanovení VOC pomocí sorpčních trubiček spočívá v adsorpci par těkavých organických látek na pevný sorbent. Následuje desorpce vhodným rozpouštědlem a analýza plynovou chromatografií. Analyzovaný proud plynu prochází trubičkou naplněnou vhodným sorbentem (aktivním uhlím). Po ukončení sorpce je náplň trubičky uvolněna zahřátím sorbentu (tepelná desorpce) nebo extrakcí vhodným rozpouštědlem (sírouhlíkem)²⁰. Volba sorbentu závisí na

typu stanovované látky a na vlhkosti odebíraného plynu. Klasická, komerčně vyráběná sorpční trubička je znázorněna na obrázku (Obrázek 9).

Nejčastěji trubičku tvoří dvě vrstvy, jedna vrstva je hlavní, druhá je pomocná a jsou od sebe odděleny vhodným materiálem, nezachycujícím analyzované látky. Při sorpci plynu sorpční trubičkou prochází vzorek nejdříve hlavní vrstvou, jejímž úkolem je analyzovanou látku zachytit. Každá vrstva se analyzuje zvlášť. Analýza pomocné (druhé) vrstvy sorpční trubičky v prvních dvou vzorcích prokázala, že obsah analyzované látky je menší než 20 % oproti obsahu v hlavní vrstvě²⁰. Proto při dalším měření nebyla tato vrstva analyzována. V experimentu byly použity sorpční trubičky ORBOTM 32. Pro lepší sorpci analyzovaného plynu do sorpční trubičky se za trubičku připojuje čerpadlo na obrázku (Obrázek 10), které umožňuje přesné nastavení množství nasátého plynu a dobu sání. Nastavení množství odebírání vzorku je možné regulovat dle potřeby.



Obrázek 9. Sorpční trubička



Obrázek 10. Použité čerpadlo GILIAN-3

3.2. Techniky diagnostiky analyzovaných látek

3.2.1 TESTO 350 M/XL

Přístroj Testo 350 M/XL je flexibilní a přenosné měřicí zařízení, čehož se využívá při venkovních měřeních. Nejčastěji se používá při kontrole emisí, kontrole tepelných procesů a při nastavení nejhospodárnější účinnosti studovaného zařízení příkladem jsou průmyslové motory a hořáky, plynové turbíny a komplexní termoprocesy. Tímto přístrojem je možné měřit pouze nízkomolekulární látky, příkladem jsou oxidy dusíku, oxidy uhlíku, vodík a další, podle vybavení přístroje²¹, přístroj zobrazen na obrázku (Obrázek 11).

Základními a podstatnými součástmi přístroje jsou kontrolní jednotka, analyzátor spalín a odběrová sonda. Velký displej umožňuje rychlé a snadné odečítání naměřených hodnot, je ideálním nástrojem pro profesionální seřizování a pro pravidelnou údržbu studovaného zařízení.

Standardní odběrové sondy jsou pro různá použití k dispozici v několika kombinacích se sondou proudění a teplotní sondou. Podle potřeby jsou odběrové sondy vybaveny trubici do maximální délky až 3 metry. Sondy jsou vybaveny předřazeným filtrem pro spaliny obsahující podíl prachu a speciální trubici sond pro maximální teplotu do 1800°C. Pro zamezení tvorby kondenzátu je k dispozici vyhřívaná rukojeť sondy a vyhřívaná trubice sondy [21].

Kontrolní jednotka je odnímatelná a propojená s integrovanou tiskárnou a displejem. Lze ji použít u průmyslových zařízení, kde musí být měřicí přístroj co nejflexibilnější a schopný snadného transportu. Právě u aplikací, kdy je vzdálenost mezi odběrovým místem spalín a hořákem (místo měření) velká, může být kontrolní jednotka spojena s analyzátozem spalín přes databusový kabel. Ten umožňuje propojení i na větší vzdálenosti. Naměřené hodnoty se dokumentují pomocí tiskárny integrované v kontrolní jednotce. Kromě toho lze kontrolní jednotku Testo 350 M/XL používat zvlášť jako ruční přístroj pro měření diferenčního tlaku (integrováno) a využitím dalších konektorů sond pro měření teploty, vlhkosti, proudění atd.

Analyzátor spalín je vybaven integrovanými měřicími senzory pro měření O₂, CO, NO a NO₂. Navíc jsou na výběr volitelné senzory pro měření C_xH_y, NO low, CO low, SO₂, H₂S nebo infračervený měřicí senzor CO₂. Citlivost senzorů je uvedena v tabulce (Tabulka II). Kromě standardního analyzátoru spalín obsahuje přístroj Peltierovu úpravnu plynu s hadicovým čerpadlem pro bezpečné odčerpávání kondenzátu a také ventil pro proplachování čerstvým vzduchem při dlouhých měřeních trvajících několik hodin. Množství měřících senzorů v přístroji může být maximálně 6, senzory mají standardně integrovaný akumulátor (pro provoz nezávislý na síti), datovou paměť (250 000 naměřených hodnot) a rovněž konektor pro databus Testo [21].

Testo 350 je standardně osazeno měřícím senzorem pro O₂, ten je součástí vybavení přístroje. Analyzátor spalín je “srdcem” měřicího systému. Integrovanou úpravnu plynu je přístroj vybaven v případě měření při: vysokém podílu vlhkosti ve spalínách a při dlouhodobém měření větším než 2 hodiny. Tímto přístrojem lze měřit teplotu v laboratoři a diferenční tlak. Dále přístroj může obsahovat ventil pro automatický proplach čerstvým

vzduchem, jenž má rozšířený rozsah měření pro všechny senzory. Rozšíření měřicího rozsahu pro senzor CO má volitelný faktor ředění. Přístroj je možné dovybavit různými vhodnými pomůckami, dle požadavků měření.

Tabulka II. Senzory použitelné v Testu 350 a jejich citlivost

Senzory	Citlivost
O ₂	0–25 obj.
CO (H ₂)	0–10 000 ppm
COlow (H ₂)	0–500 ppm
NO	0–3 000 ppm (rozlišení 0,1 ppm)
NOlow	0–300 ppm (rozlišení 0,1 ppm)
NO ₂	0–500 ppm (rozlišení 0,1 ppm)
SO ₂	0–5 000 ppm
HC	0–4 obj. % (rozlišení 0,001 %)
H ₂ S	0–300 ppm (rozlišení 0,1 ppm)
CO ₂ (NDIR)	0–50 obj. %



Obrázek 11. TESTO 350 M/ XL

3.2.2 Metoda GC-MS (plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem)

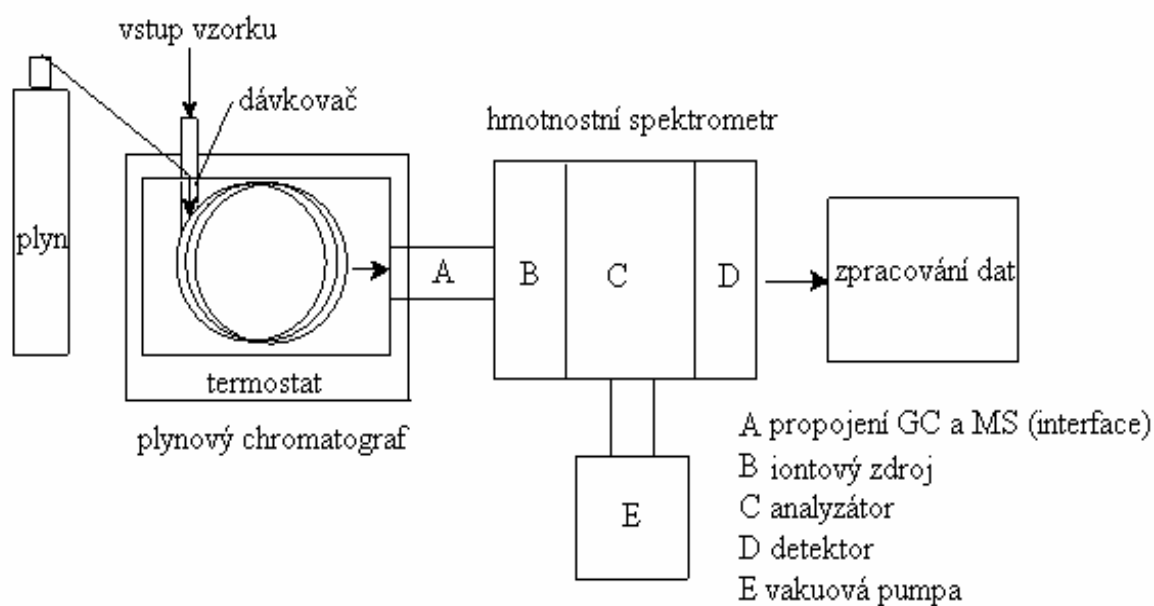
Při rozkladu VOC klouzavým obloukovým výbojem v plazmatu vzniká velké množství nejrůznějších produktů. Pro jejich stanovení byla využita metoda GC-MS (plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem). Tato metoda je vhodná pro kvantitativní i kvalitativní analýzu makromolekulárních produktů rozkladu. Lze s ní stanovit i stopová množství analyzovaných látek. Vzorky z výboje jsou sorbovány metodou SPME vláken a sorpčními trubičkami, oba typy odběrů vzorků jsou analyzovány metodou GC-MS. Je možné porovnat rozdíl vzorků získaných těmito metodami.

Instrumentace GC-MS

Pro analýzu produktů rozkladu byl využit přístroj GC-MS na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí na Chemické fakultě VUT v Brně. Schéma přístroje je uvedeno na obrázku (Obrázek 12).

Systém tvoří plynový chromatograf GC 8060 (Fisons Instruments) s kolonou typu SLB 5MS (60 m x 0,25 mm x 0,5 μ m). Nosný plyn je hélium 6.0, vstupní tlak do kolony je 200 kPa. Vzorek určený k analýze nesorbovaný na SPME vláknu byl dávkován do kolony bezděličově a počáteční teplota kolony byla 40°C. Teplotní program na kolony využitý pro vzorky připravené touto metodou je: 4 minuty při 40°C, lineární nárůst 10°C za minutu do 240°C, 2 minuty při této teplotě. Pro vzorky připravené metodou sorpčních trubiček byl použit mírně odlišný teplotní program: 4 minuty při 40°C, lineární nárůst 10°C za minutu do 290°C, 1 minuta při této teplotě. Vzorek byl nastříkovan bezděličově, dávkovaný objem byl 2 μ l. Údaje jsou přehledně shrnuty v tabulce (Tabulka III).

Hmotnostní spektrometr systému je Trio 1000 (Fisons Instruments). Tento přístroj je vybaven kvadrupolovým analyzátozem a elektronovou ionizací. Spojení s plynovým chromatografem je přímé. Pro řízení systému a sběr dat byl využit program LabBase, ke zpracování dat byl využit software MassLab. Údaje o hmotnostním spektrometru jsou shrnuty v tabulce (Tabulka IV).



Obrázek 12. Schéma plynového chromatografu s hmotnostním spektrometrem

Tabulka III. Podmínky nastavení přístroje pro analýzy vzorků odebraných metodou SPME a sorpčními trubičkami

Plynový chromatograf GC 8060, (Fisons Instruments, USA)	
kolona	SLB 5MS 60 m × 0,25 mm × 0,5 μm
nosný plyn	He, vstupní tlak 200 kPa
desorpce SPME vlákna	desorpce SPME vlákna metodou splitless při teplotě kolony 40°C
extrakt ze sorpční trubičky	nástřik 2 μl sirouhlíkového extraktu metodou děličově při teplotě kolony 40°C
teplotní program pro techniku SPME	40 °C 4 min, lineární nárůst 10°C za minutu do 240 °C, izotermálně 2 minuty
teplotní program pro sorpční trubičky	40 °C 4 minuty,, lineární nárůst 10°C za minutu do 290 °C, izotermálně drží 1 minutu
detektor	MS TRIO 1000 (FISON Instruments, USA)
software	LabBase pro DOS a MassLab pro Windows

Tabulka IV. Hmotnostní spektrometr použitý při měření

Hmotnostní spektrometr, MS TRIO 1000	
ionizace	elektronová ionizace 70 eV
analyzátor	kvadrupólový analyzátor, režim scan hmotností v rozsahu 30–550 u
detektor	iontový násobič
software	LabBase pro DOS a MassLab pro Windows

3.3 Použité chemikálie a ostatní pomůcky

3.3.1 Chemikálie a pracovní plyny

Organické látky, plyny a jiné chemikálie použité v experimentu jsou uvedeny v následující tabulce (Tabulka V).

Tabulka V. Seznam použitých chemikálií při experimentu

	hexan	cyklohexan	xylén	sírouhlík	dusík	kyslík	helium
sumární vzorec	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₂	C ₈ H ₁₀	CS ₂	N ₂	O ₂	He
molární hmotnost (g.mol ⁻¹)	86,18	84,16	106,17	76,14	28,02	32,00	4,00
výrobce	Lach-Ner, s.r.o	Lach-Ner, s.r.o	Onex	Merk KGaA	Linde	Linde	Linde
balení (ml:g)	1000:660	1000:780	1000:870	1000			

3.3.2 Ostatní pomůcky

Pro odběr vzorků byly použity SPME vlákna (Solid Phase Microextraction). Polymerní vrstvu nanesenou na křemenném vlákně tvořila směs: divinylbenzen/carboxen/polydimethylsiloxan. Tloušťka vlákna je v rozmezí 50 až 30 µm a doporučená teplota analýzy vzorků je 230–270°C.

Dále byly využity pro odběr vzorků sorpční trubičky Orbo™ 32 Supelco (USA). Trubičky jsou vyrobeny s křemenného skla a naplněny aktivním uhlím. Hlavní analyzovaná vrstva obsahuje 400 mg aktivního uhlí a vedlejší pomocná vrstva obsahuje 200 mg.

Čerpadlo, které bylo použito pro odběr vzorků sorpčními trubičkami, bylo GilAir 3. Nastavení odběru vzorků bylo 1 l.min⁻¹.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V reaktoru klouzavého obloukového výboje byly rozkládány vybrané těkavé organické látky: hexan, cyklohexan, xylén. V diplomové práci se studovaly produkty rozkladu těchto vybraných organických látek. Produkty rozkladu byly sledovány dvěma odlišnými analýzami. Přístrojem Testo 350 M/XL se sledovalo, jaké množství nízkomolekulárních produktů vzniká při rozkladu. Analytický přístroj GC-MS stanovoval, jaké makromolekulární látky a jejich množství vzniká při rozkladu daných organických látek. Vzorky pro analýzu přístrojem GC-MS byly odebírány dvěma způsoby. Odběr byl prováděn sorpcí na SPME vlákno a sorpcí na aktivní uhlí v sorpční trubičce za pomoci čerpadla. Vzorky odebrané těmito způsoby byly vyhodnoceny přístrojem GC-MS z hlediska kvality i kvantity. Ze získaných dat je možné porovnat účinnost sorpce produktů rozkladu. Sledoval se vliv podmínek nastavených při měření na produkty rozkladu. Konkrétně byl sledován vliv složení směsi nosných plynů, vliv koncentrace kyslíku přiváděného do reaktoru a vliv výkonu přiváděného do reaktoru klouzavého obloukového výboje.

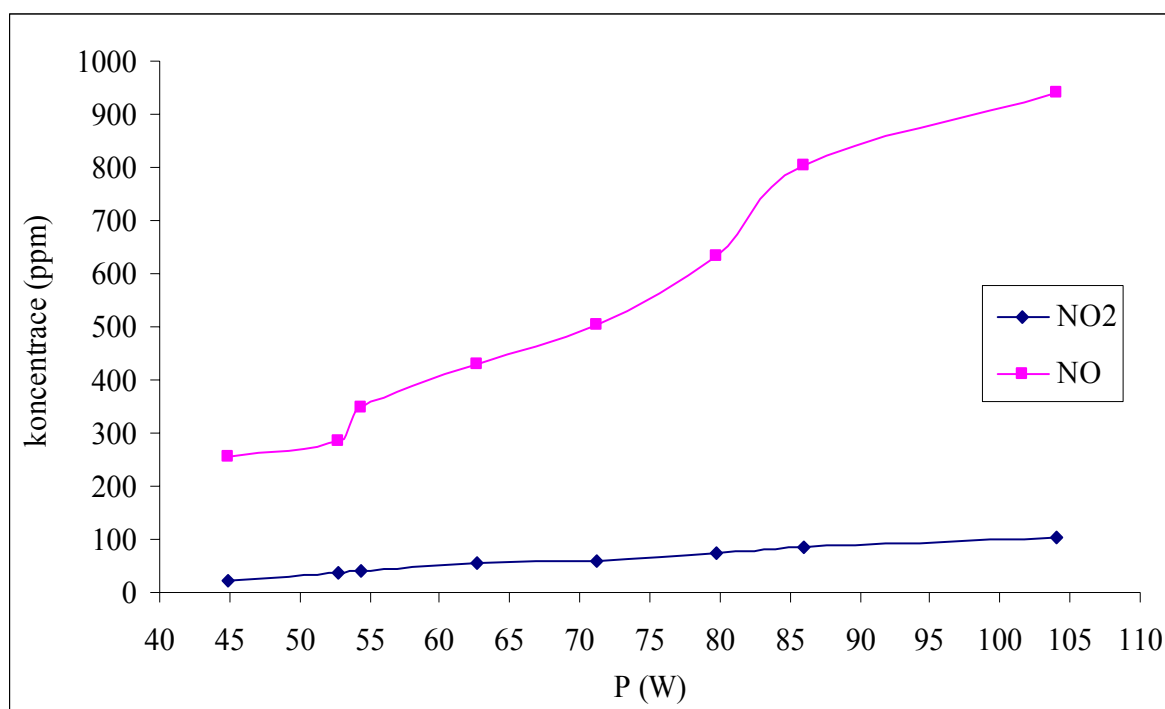
4.1 Studie produktů rozkladu VOC zaznamenané přístrojem Testo 350 M/XL

Přístroj Testo 350 M/XL se využívá především k měření obsahu nízkomolekulárních látek v požadovaném prostoru. Zařízení je vybaveno senzory na měření obsahu vodíku, oxidu uhličitého, oxidu dusnatého, oxidu dusičitého, vody, tlaku a teploty. Obsah sledovaných látek ve vzorku je uváděn v jednotkách ppm. Tímto přístrojem byly prostudovány vlastnosti výboje při různém složení pracovního plynu a výkonu přiváděného do reaktoru. Sledovalo se chování výboje bez přítomnosti VOC v zásobníku a za přítomnosti VOC v zásobníku.

4.1.1 Vlastnosti výboje při různém výkonu přiváděném do reaktoru

Prvním úkolem bylo prozkoumat vlastnosti výboje při průchodu pracovního plynu pro různé výkony. Pracovní plyn použitý při měření procházel přes průtokoměry do reaktoru. Měření bylo provedeno bez přítomnosti organické látky v zásobníku na VOC. Nastavené složení pracovního plynu bylo 78 % dusíku a 22 % kyslíku. Toto složení pracovního plynu odpovídá nastavení průtoku na průtokoměrech, $2,66 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ dusíku a $0,84 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ kyslíku. Při měření zůstal průtok pracovního plynu nezměněn, měnil se výkon přiváděný do reaktoru v rozsahu 45 W až 104 W. Přístrojem Testo 350 M/XL byl zaznamenáván obsah oxidů dusíku vznikajících v reaktoru.

Průběh měření je znázorněn na obrázku (Obrázek 13). Z obrázku je patrné, že z pracovního plynu přiváděného do reaktoru vznikají oxidy dusíku, konkrétně oxid dusnatý a oxid dusičitý. Proto můžeme konstatovat, že při zvyšujícím se výkonu dodávaném do reaktoru se zvyšuje produkce oxidů dusíků reaktorem.



Obrázek 13. Vliv přiváděného výkonu do reaktoru na rozklad pracovního plynu (vzduchu)

4.1.2 Vlastnosti výboje při průchodu různého složení pracovního plynu a změně výkonu přiváděného do reaktoru

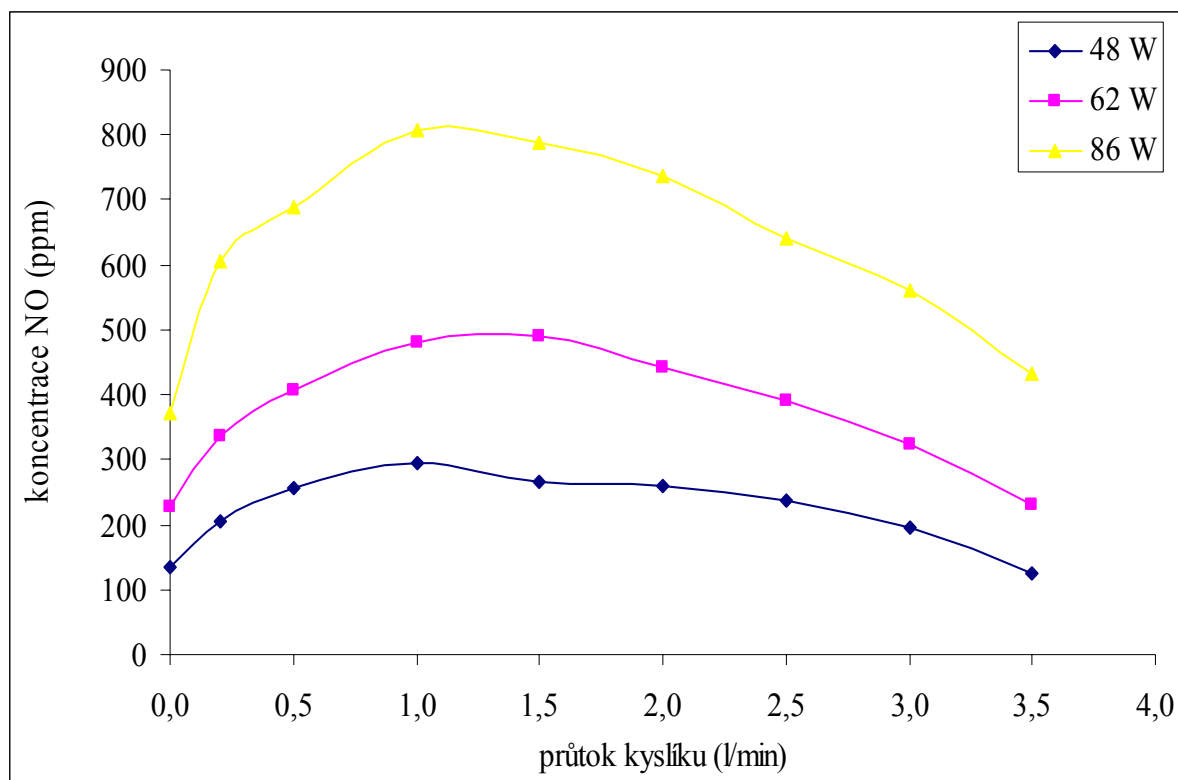
Další parametr, který byl sledován, bylo složení pracovního plynu pro různé výkony přiváděné do reaktoru. Měnilo se složení pracovního plynu pomocí průtokoměrů, kterými procházel plyn. Obsah dusíku a kyslíku se měnil v rozsahu 0 až $3,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Když rostlo množství kyslíku, úměrně klesalo množství dusíku. Výkony, pro které se měnilo složení pracovního plynu byl, 48 W, 62 W a 86 W. Sledoval se obsah oxidů dusíku vznikajících v reaktoru. Jejich množství bylo měřeno přístrojem Testo 350 M/XL v hodnotách ppm.

Výsledky měření pro oxid dusnatý vidíme na obrázku (Obrázek 14). Z obrázku je vidět, že při průtoku $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ kyslíku byl obsah oxidu dusnatého u všech výkonů přibližně největší. Z těchto hodnot můžeme usoudit, že není vhodné rozkládat VOC při průtoku kyslíku $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ a dusíku $2,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Oxidy dusíku, které vznikají, mají nežádoucí vliv na lidský organizmus, proto by se při měření mělo zamezit jejich úniku do prostor laboratoře.

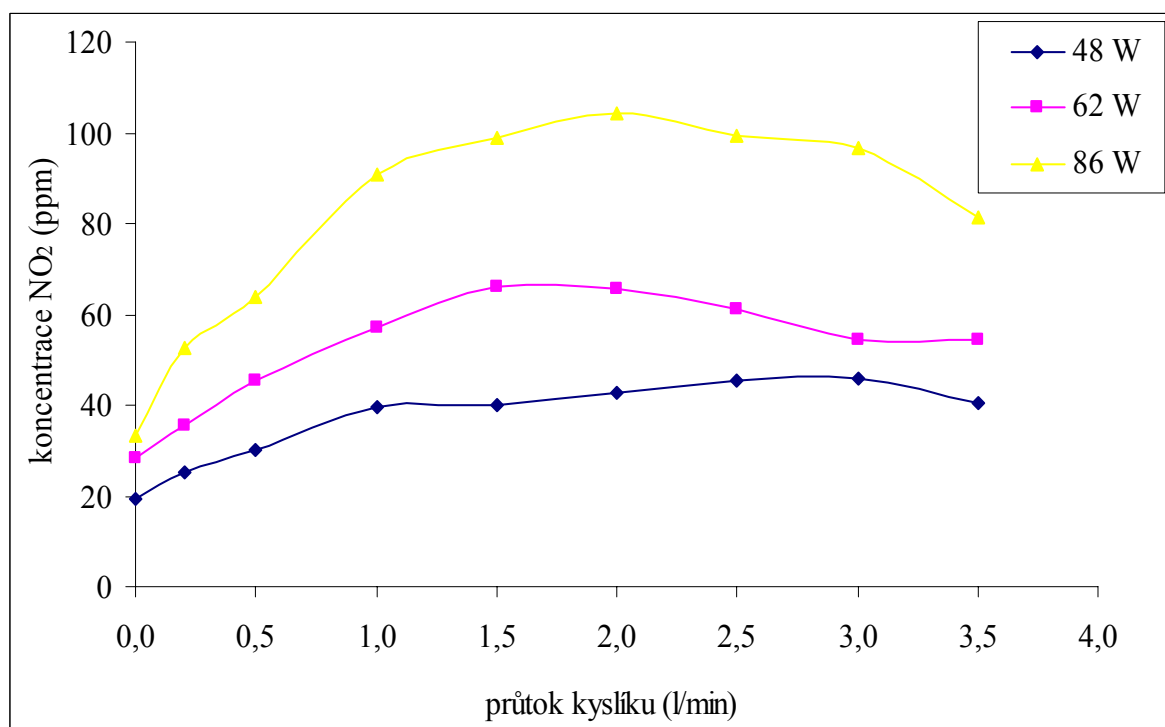
Stejným postupem při měření byl sledován i obsah oxidu dusičitého (Obrázek 15), který má také nežádoucí účinky na zdraví člověka. Jeho maximální hodnota obsahu byla naměřena při podmínkách průtoku $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ kyslíku a $1,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ dusíku, odpovídající všem výkonům.

Z hodnot uvedených na obrázcích (Obrázek 14, Obrázek 15) vyplývá, že není vhodné provádět další měření při složení pracovního plynu: kyslík $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ a dusík $2,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ nebo kyslík $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ a dusík $1,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Tato průtoková složení pracovního plynu mají velký vliv na obsah oxidů dusíku vznikajících v reaktoru. Jelikož jsou tyto oxidy zdraví škodlivé, nebyly další měření prováděny při těchto podmínkách. Aparatura byla utěsněna teflonovou fólií proti

jejich úniku. Vznikající nežádoucí látky byly odvedeny z prostoru aparatury do ventilačního odvodu.



Obrázek 14. Vliv složení pracovního plynu na koncentraci oxidu dusnatého pro výkony reaktoru 48 W, 62 W, 86 W



Obrázek 15. Vliv složení pracovního plynu na koncentraci oxidu dusičitého pro výkony reaktoru 48 W, 62 W, 86 W

4.1.3 Vliv velikosti průtoku pracovního plynu na koncentraci VOC

Následujícím měřením byla sledována závislost změny obsahu VOC v zásobní láhvi, na množství protékajícího pracovního plynu. Měnilo se složení pracovního plynu pomocí průtokoměrů, kterými procházel plyn. Úbytek VOC v zásobní láhvi byl proměřen pro tyto průtoky pracovního plynu: 2, 1,5, 1, 0,75, 0,5 l·min⁻¹. Množství úbytku VOC v zásobníku bylo měřeno vahami, po dobu 5 minut každých 30 sekund byly odečítána hodnota na vahách. Zaznamenané údaje z váhy byly v gramech a bylo nutné je přepočítat na jednotky ppm. Měření byly provedeny pro všechny organické látky: hexan, cyklohexan i xylen, pro již zmíněné průtoky.

Přepočtené hodnoty hexanu z gramů na ppm pro všechny průtoky jsou uvedeny v tabulce (Tabulka VI), příklad přepočtu jednotek je uveden níže.

Přepočet hmotnosti v gramech na koncentraci dané látky v jednotkách ppm:

Po 5 minutách činil úbytek hmotnosti hexanu 2,53 gramů. Nejprve je nutné vypočítat úbytek hexanu pro 1 minutu.

2,53 g.....5 minut

x g.....1 minutu

x = 0,506 g hexanu za minutu

Úbytek hexanu za minutu byl 0,506 g při celkovém množství plynu vstupujícím do reaktoru 4 l, je tedy třeba tuto hodnotu přepočítat pro 1000 l plynu.

0,506 g.....4 l

x g.....1000 l

x = 126,5 g hexanu je obsaženo v 1000 l. Koncentrace hexanu pro další přepočet je 126,5 g·m⁻³, což odpovídá 126 500 mg·m⁻³.

Vlastní koncentrace látky v ppm se spočítá podle následujícího vztahu:

M_w (hexan) = 86,17 g·mol⁻¹, teplota v laboratoři t = 29°C.

$$c_{ppm} = \frac{(c_{mg/m^3} \cdot (273,15 + t))}{(12,187 \cdot M_w)} = \frac{(126500 \cdot (273,15 + 29))}{(12,187 \cdot 86,17)}$$

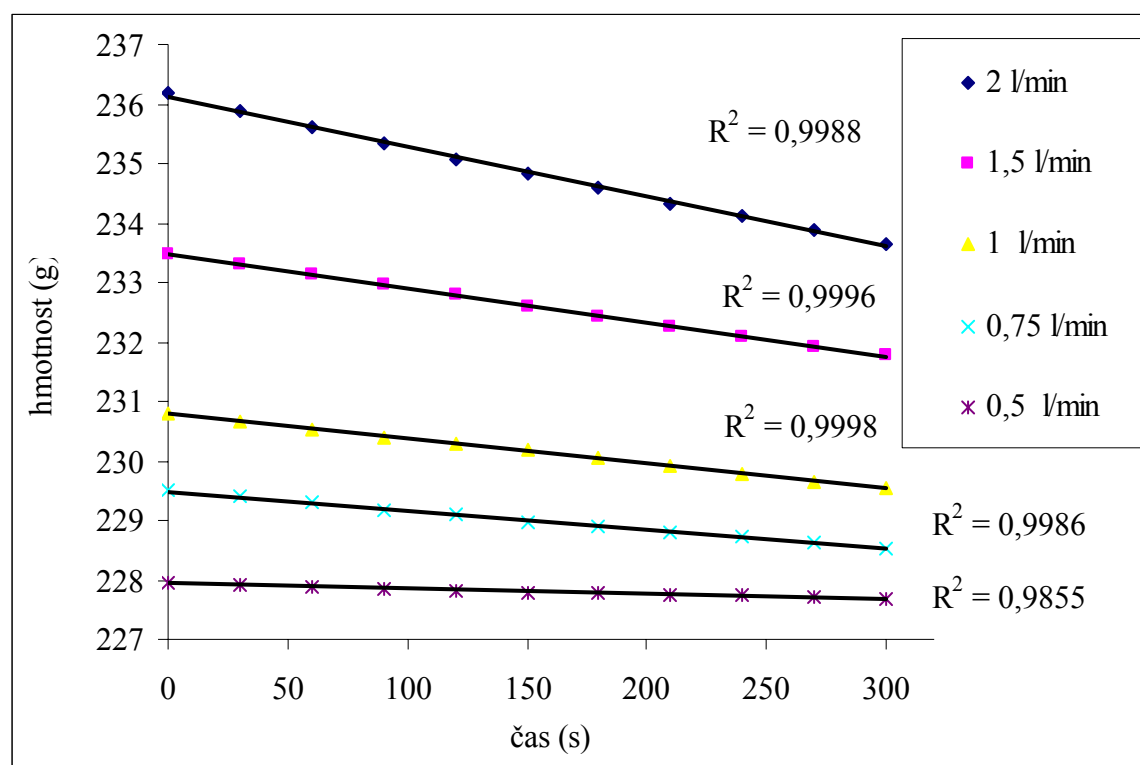
c_{ppm} = 36 396,55 ppm

Tabulka VI. Přepočtené hodnoty hexanu v jednotkách ppm

průtok	2 l·min ⁻¹	1,5 l·min ⁻¹	1 l·min ⁻¹	0,75 l·min ⁻¹	0,5 l·min ⁻¹
čas (s)	koncentrace (ppm)	koncentrace (ppm)	koncentrace (ppm)	koncentrace (ppm)	koncentrace (ppm)
30	40280,77	27333,38	18701,78	14385,99	4315,80
60	40280,77	21578,98	18701,78	15824,59	4315,80
90	37403,57	25894,78	18701,78	15824,59	4662,67
120	38842,17	25894,78	15824,59	12947,39	4315,80
150	35964,97	24456,18	17263,19	15824,59	4315,80
180	35964,97	24456,18	18701,78	10070,19	2877,20
210	35964,97	25894,78	17263,19	15824,59	1438,60
240	31649,17	24456,18	20140,38	11508,79	2877,20
270	34526,37	25894,78	17263,19	14385,99	4315,80
300	33087,77	18701,78	17263,19	12947,39	4662,67

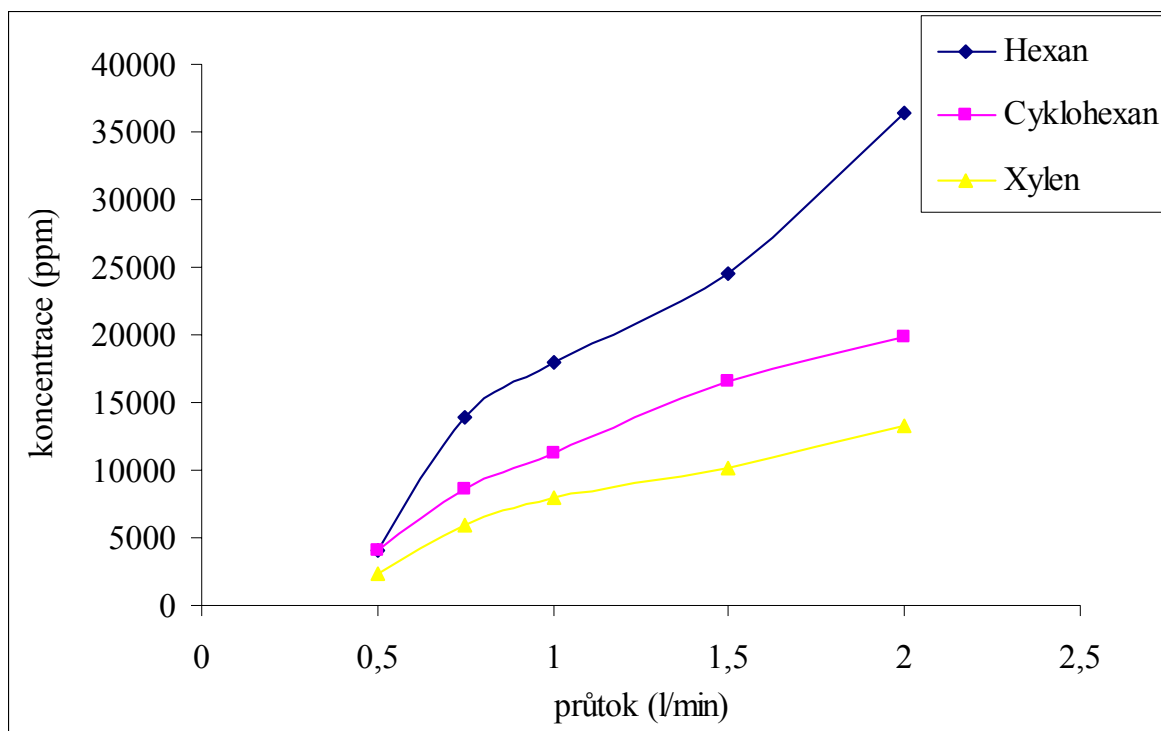
Na obrázku (Obrázek 16) je vidět závislost poklesu primárně měřené hmotnosti hexanu v gramech na průtoku pracovního plynu (l·min⁻¹). Z této závislosti vyplývá, že s rostoucím časem klesá hmotnost hexanu v desetinách gramů. V obrázku je uveden korelační koeficient (R), který ukazuje, jaký byl průběh měření. Pro všechny průtoky se korelační koeficient blíží hodnotě jedna, z toho vyplývá, že hmotnost klesala lineárně.

Při průtoku pracovního plynu 2 l·min⁻¹ a 1,5 l·min⁻¹, byl největší pokles hmotnosti hexanu, při ostatních průtocích byl pokles hmotnost pozvolnější.



Obrázek 16. Závislost poklesu koncentrace hexanu v čase pro různé průtoky pracovního plynu

Z naměřených hodnot pro všechny organické látky byla sestrojena závislost koncentrace (ppm) na průtoku pracovního plynu ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$). Obrázek 17 znázorňuje tuto závislost úbytku koncentrace dané látky pro různý průtok pracovního plynu. Z obrázku je možné usoudit, že se vzrůstajícím průtokem roste i úbytek organické látky v zásobníku VOC. Výrazná úbytek koncentrace byl vidět u hexanu. Cyklohexan a xylen ukazují pozvolný pokles úbytku koncentrace.



Obrázek 17. Závislost koncentrace VOC v reaktoru pro různé složení pracovního plynu (kyslíku)

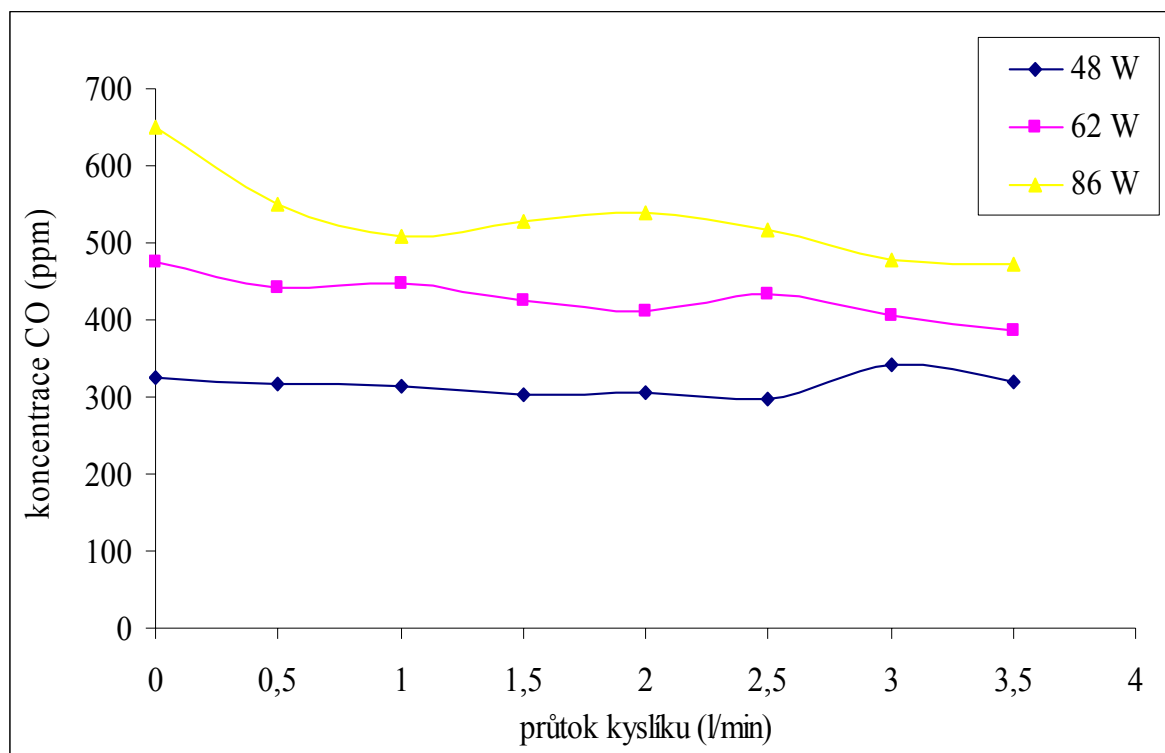
4.1.4 Vliv složení pracovního plynu na produkty rozkladu pro tři různé výkony

V této části byl studován vliv složení pracovního plynu a současně výkonu dodávaného do reaktoru na množství vnikajících nízkomolekulárních látek. Při měření byly nastavovány tři výkony: 48 W, 62 W, 86 W a měnilo se složení pracovního plynu (kyslík, dusík) v rozmezí 0 až $3,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Když rostlo množství kyslíku, úměrně klesalo množství dusíku. Přístrojem Testo 350 M/XL bylo sledováno množství nízkomolekulárních látek vznikajících v reaktoru. Sledovalo se množství vznikajícího oxidu uhelnatého, vodíku, oxidu dusnatého, oxidu dusičitého v hodnotách ppm. Tímto způsobem byly proměřeny všechny látky: hexan, cyklohexan a xylen.

Protože jsou průběhy měření pro hexan, cyklohexan a xylen přibližně stejné, není nutné zde uvádět všechny výsledky. Pro představu průběhu závislosti byly uvedeny výsledky měření hexanu.

Obrázek 18 znázorňuje závislost koncentrace oxidu uhelnatého na složení pracovního plynu pro tři různé výkony. Z obrázku je patrné, že pro všechny tři výkony byla závislost

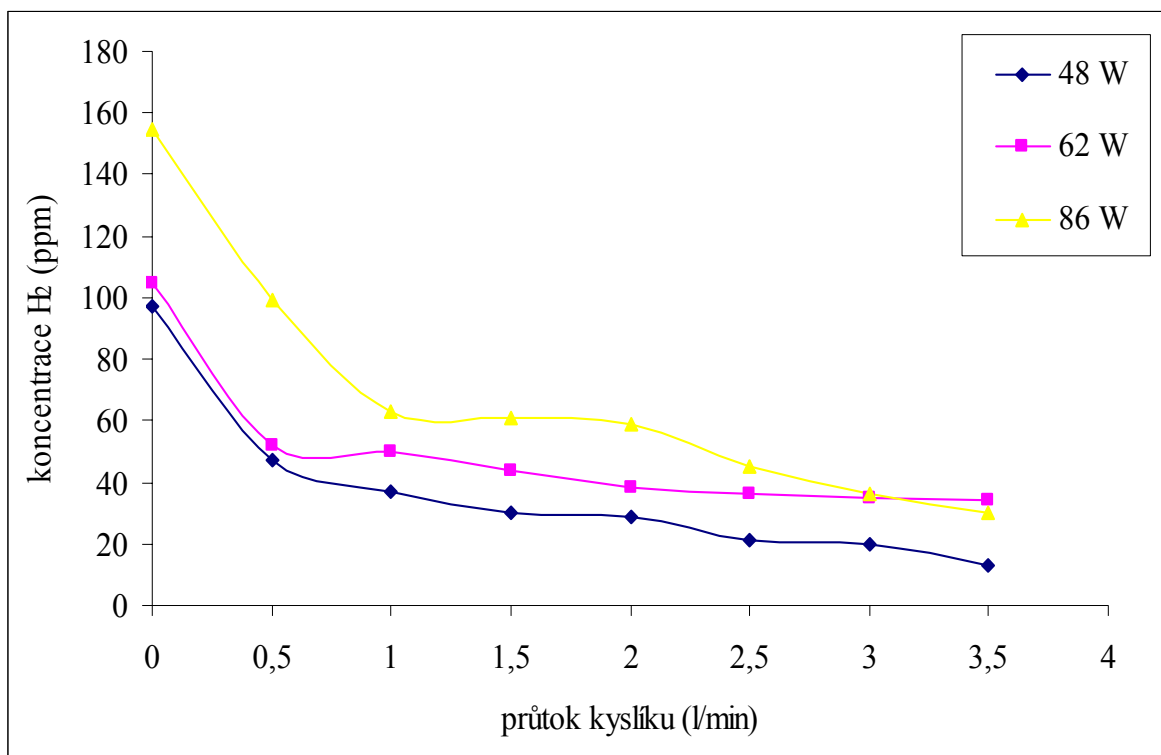
stejná, s rostoucím množstvím kyslíku v pracovním plynu klesala pozvolna koncentrace oxidu uhelnatého v reaktoru. Dalo by se téměř říci, že koncentrace oxidu uhelnatého nezávisí na složení pracovního plynu, možná jen v nepatrné míře. Protože je oxid uhelnatý zdraví škodlivý, byla aparatura zabezpečena proti jeho úniku do prostor laboratoře teflonovou páskou.



Obrázek 18. Závislost koncentrace oxidu uhelnatého na složení pracovního plynu proudícího do reaktoru, pro výkony 48 W, 62 W, 86 W

Na obrázku (Obrázek 19) je uvedena závislost koncentrace vodíku na složení pracovního plynu pro tři druhy výkonů. Tak jako v předchozím případě, je závislost pro všechny výkony přibližně stejná. Na obrázku vidíme, že zpočátku koncentrace vodíku klesla prudce, přibližně do průtoku kyslíku $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ a se vzrůstajícím průtokem už byl pokles koncentrace pozvolný.

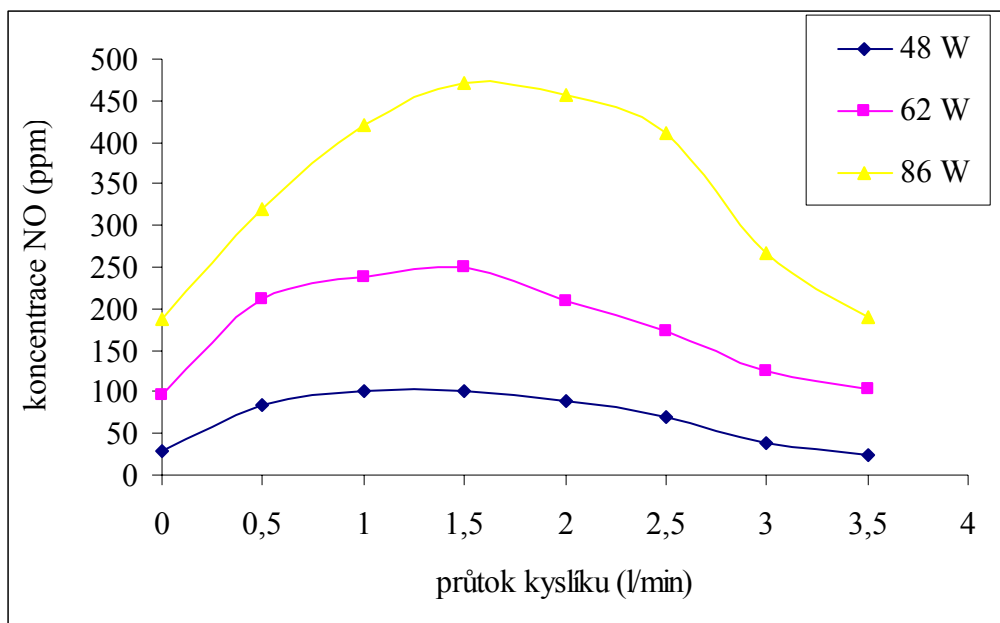
Z této charakteristiky můžeme říci, že výkon dodávaný reaktoru ovlivňuje koncentraci vznikajícího vodíku. Průtok ovlivnil koncentraci vodíku jen zpočátku, je možné že došlo v nahromadění vodíku v reaktoru v důsledku špatného odtahu produktů rozkladu.



Obrázek 19. Závislost koncentrace vodíku na složení pracovního plynu proudícího do reaktoru, pro výkony 48 W, 62 W, 86 W

Následující obrázek (Obrázek 20) znázorňuje závislost koncentrace oxidu dusnatého na složení pracovního plynu pro tři různé výkony. Z obrázku je patrné, že velikost výkonu dodávaného reaktoru jen málo ovlivňuje závislost koncentrace NO na průtoku. Vznik NO významně ovlivňuje složení pracovního plynu. Největší koncentrace vzniklého NO pro všechny tři výkony odpovídá složení pracovního plynu: $1,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ kyslíku a $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ dusíku.

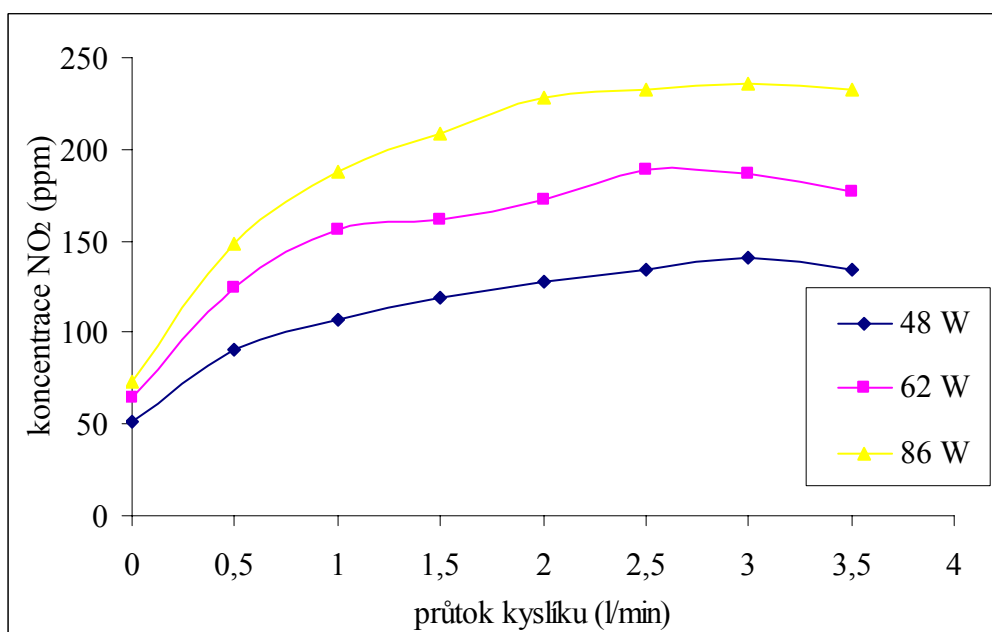
Z těchto výsledků lze usoudit, že není vhodné měřit při takovémto ($1,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ kyslíku a $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ dusíku) složení pracovního plynu. Reaktor klouzavého výboje za těchto podmínek generuje velké množství oxidu dusnatého, který je zdraví škodlivý.



Obrázek 20. Závislost koncentrace oxidu dusnatého na složení pracovního plynu proudícího do reaktoru, pro výkony 48 W, 62 W, 86 W

Obrázek 21 znázorňuje závislost koncentrace oxidu uhličitého na složení pracovního plynu pro tři výkony. Při měnícím se výkonu byl průběh závislosti stejný. Závislost koncentrace NO_2 rostla s rostoucím množstvím kyslíku v pracovním plynu a k němu úměrně klesajícím množství dusíku.

Z obrázku lze tedy vyvodit, že výkon ovlivňuje koncentraci vznikajícího oxidu dusičitého jen málo. Jeho koncentraci velmi významně ovlivňuje složení pracovního plynu, proto je nutné dále prozkoumat jeho vznik při rozkladu VOC za jiných podmínek.



Obrázek 21. Závislost koncentrace oxidu dusičitého na složení pracovního plynu proudícího do reaktoru, pro výkony 48 W, 62 W, 86 W

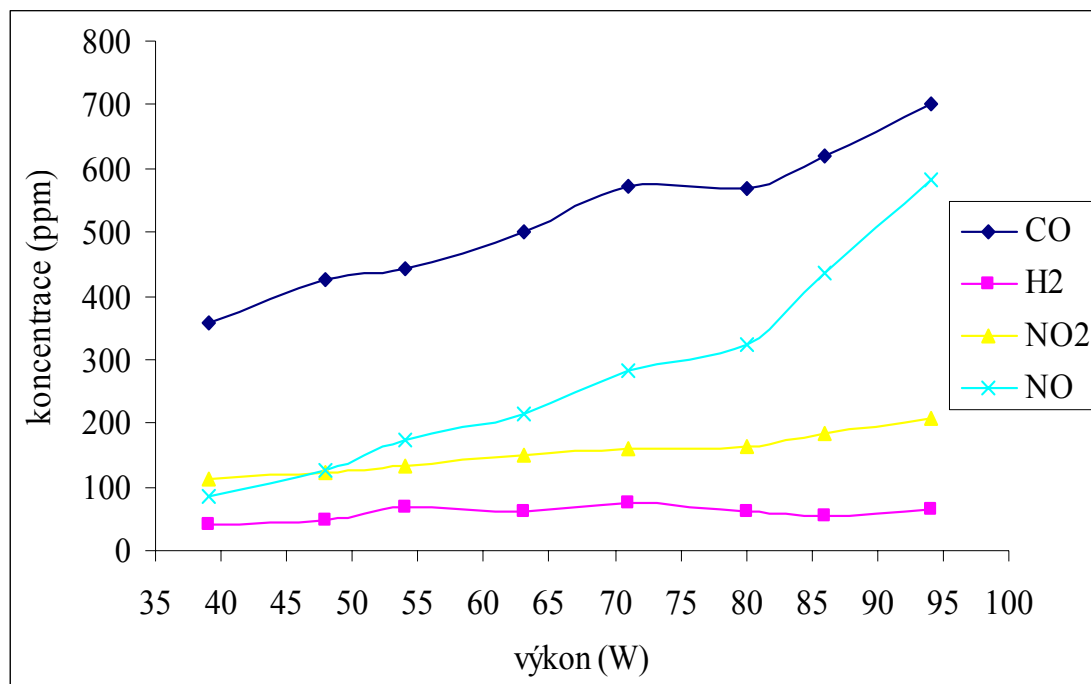
4.1.5 Vliv přiváděného výkonu do reaktoru na produkty rozkladu VOC

Měřicíh vlastností přístroje Testo 350M/XL bylo dále využito při měření koncentrace vznikajících nízkomolekulárních produktů rozkladu VOC v závislosti na přidávaném výkonu do reaktoru.

Cílem tohoto úkolu bylo zjistit vliv výkonu přiváděného do reaktoru na vznik nízkomolekulárních produktů rozkladu VOC. Do reaktorem klouzavého obloukového výboje byl ze zásobní láhve s VOC unášen nejprve hexan, poté byl za stejných podmínek proměřen cyklohexan a nakonec xylen. Jako nosný plyn pro VOC byl použit dusík $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pracovní plyn tvořil syntetický vzduch, tedy 79 % dusíku a 21 % kyslíku. Toto složení pracovního plynu odpovídá nastavení průtoku na průtokoměrech: $2,66 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ dusíku a $0,84 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ kyslíku a bylo pro všechna měření stejné. V průběhu měření se měnil výkon dodávaný do reaktoru, který postupně rostl od 39 W, 48 W, 56 W, 62 W, 71 W, 79 W, 86 W do 96 W. Přístrojem Testo 350 M/XL byly sledovány koncentrace těchto látek: oxidu uhelnatého, vodíku, oxidu dusnatého a oxidu dusičitého.

Na obrázku (Obrázek 22) je vidět závislost koncentrace sledovaných nízkomolekulárních látek na výkonu dodávaném do reaktoru, měřená pro hexan. Z obrázku lze usoudit, že se vzrůstajícím výkonem roste vznik nízkomolekulárních látek, i když pro vodík je křivka téměř konstantní. Nejvíce v reaktoru vzniká oxid uhelnatý, jehož hodnoty se pohybovaly v řádu stovek ppm. Také koncentrace oxidu dusnatého vzrostla výrazně při vyšším výkonu nad 80 W.

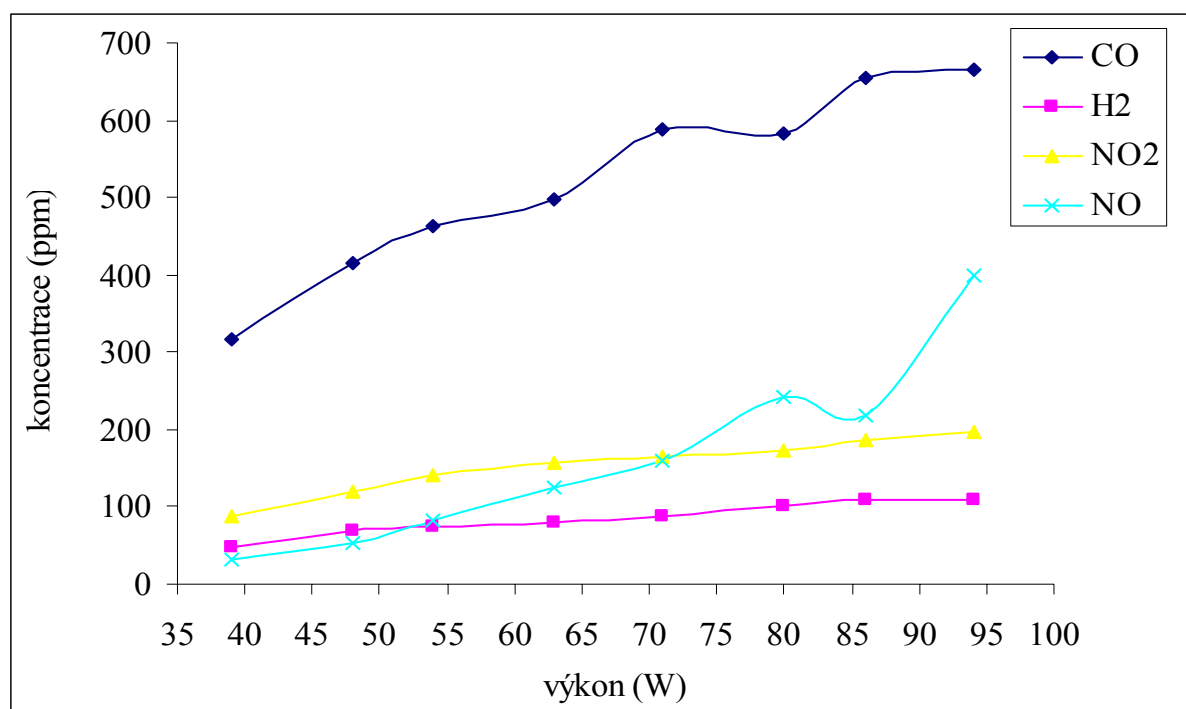
Z těchto výsledků, můžeme usoudit, že při rozkladu alifatických organických látek vznikají i nízkomolekulární látky například oxid uhelnatý a vodík, vedlejšími produkty jsou oxidy dusíku.



Obrázek 22. Závislost koncentrace dané látky na výkonu přiváděného do reaktoru měřená pro hexan

Níže uvedený obrázek znázorňuje vznik nízkomolekulárních látek při rozkladu cyklohexanu. Podmínky rozkladu byly stejné jako u hexanu a sledovala se taktéž závislost koncentrace rozkladu cyklohexanu na výkonu dodávaném do výboje.

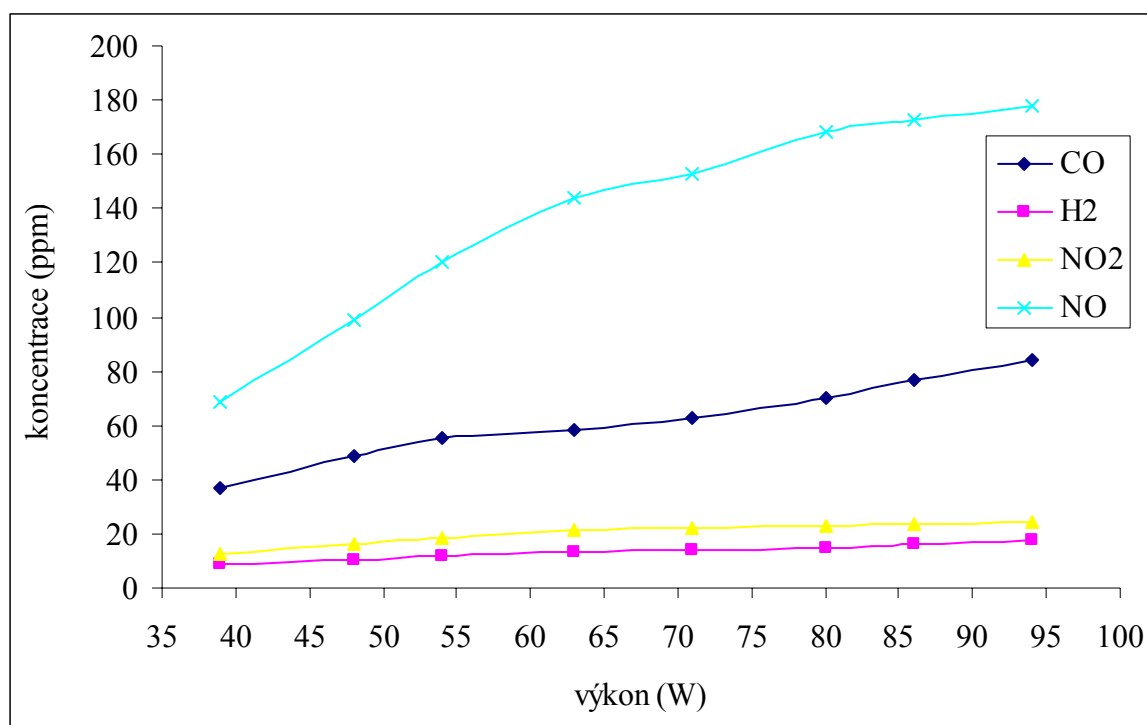
Z obrázku (Obrázek 23) můžeme vyvodit, že cyklické uhlovodíky se rozkládají převážně na oxid uhelnatý, jehož koncentrace byla významně ovlivněna dodávaným výkonem do reaktoru. Množství vzniklého CO vzrostlo během měření v řádu několika stovek ppm. Přibližně stejným způsobem rostlo i množství oxidů dusíku, které jsou vedlejší produkty rozkladu. Oproti těmto nízkomolekulárním látkám koncentrace vodíku rostla pozvolna, dalo by se říci, že byla téměř konstantní.



Obrázek 23. Závislost koncentrace dané látky na výkonu přiváděného do reaktoru měřené pro cyklohexan

Poslední obrázek v této kapitole znázorňuje vznik nízkomolekulárních látek při rozkladu xylenu. Závislost koncentrace sledovaných produktů rozkladu na množství výkonu dodávaného do reaktoru za stejných podmínek, za jakých byly měřeny hexan a cyklohexan.

Výsledky měření pro xylen jsou vidět na obrázku (Obrázek 24). Na první pohled můžeme říci, že při zvyšujícím se výkonu dodávaného do reaktoru rostla koncentrace nízkomolekulárních látek. Při rozkladu xylenu vznikalo velké množství oxidu dusnatého jako vedlejšího produktu a až v druhé řadě vznikal oxid uhelnatý, jeden z hlavních nízkomolekulárních produktů. Koncentrace vodíku pozvolna rostla nebo byla spíše konstantní jako v předchozích případech hexanu a cyklohexanu. Je však velký rozdíl v tom, že při rozkladu xylenu nevznikalo takové množství CO, ale reaktor více generoval NO.



Obrázek 24. Závislost koncentrace dané látky na výkonu přiváděného do reaktoru měřené pro xylén

Z celé kapitoly můžeme usoudit, že při rozkladu VOC vznikají i nízkomolekulární produkty rozkladu. Vedle hlavních produktů rozkladu, jako jsou oxid uhelnatý a vodík, vznikají i vedlejší produkty oxidy dusíku. Dalo by se spíše říci, že při složení pracovního plynu z kyslíku a dusíku reaktor samovolně generuje oxidy dusíku.

Výkon dodávaný do reaktoru má velký vliv na produkci těchto látek, při jeho zvýšení se úměrně zvyšuje koncentrace vznikajících nízkomolekulárních látek.

4.2 Studie produktů rozkladu VOC analyzované přístrojem GC-MS

4.2.1 Určení optimální doby sorpce produktů rozkladu VOC na SPME vlákno

Jako první měření na SPME vláknech bylo nutné je aktivovat v přístroji GC-MS při 270°C po dobu 60 minut. Poté bylo nutné určit optimální dobu sorpce produktů rozkladu VOC. Nastavené složení pracovního plynu při měření bylo 79 % dusíku a 21 % kyslíku. Toto složení pracovního plynu odpovídá nastavení průtoku na průtokoměrech: 2,66 l·min⁻¹ dusíku a 0,84 l·min⁻¹ kyslíku. Výkon přiváděný do reaktoru byl 71 W. Vzorky byly odebírány metodou SPME vlákna přes chromatografické septum. Měnila se doba sorpce vlákna, tedy doba po kterou bylo vlákno vsunuto do reaktoru a necháno volně sorbovat produkty rozkladu. Byly měřené doby sorpce 15 s, 30 s, 60 s, 120 s, 240 s.

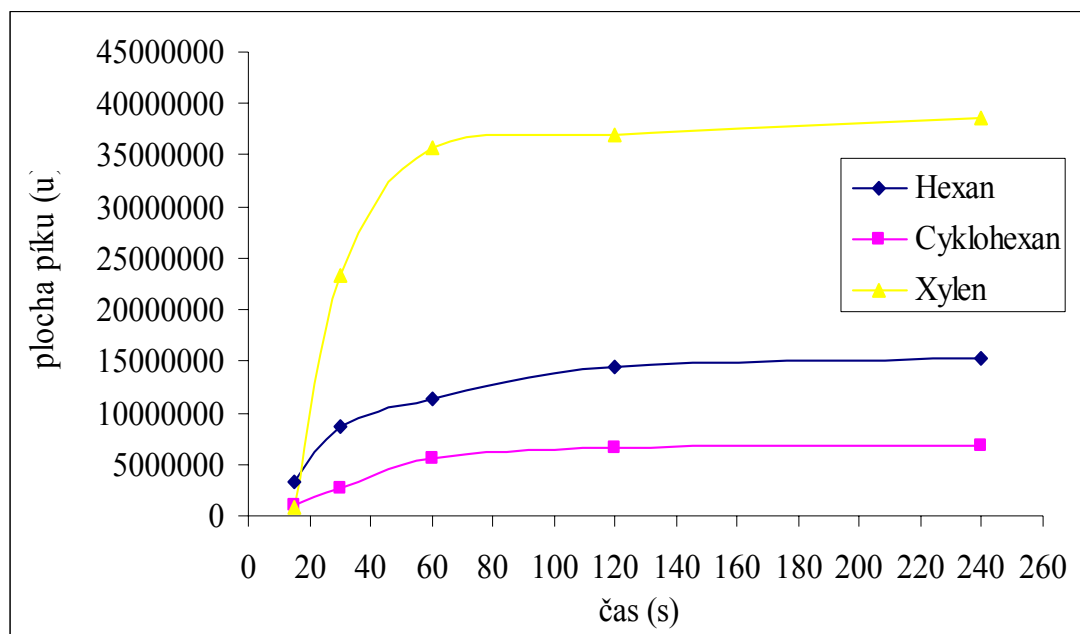
Získané vzorky byly analyzovány přístrojem GC-MS. Z výsledků chromatogramů analyzovaných v programu MassLab byl určen retenční čas příslušející analyzované látce a určena plocha, kterou analyzovaná látka zaujímá pro příslušnou dobu sorpce. Výsledky měření pro všechny vybrané organické látky jsou uvedeny v tabulce (Tabulka VII), jejich závislost na době je také znázorněna na obrázku (Obrázek 25).

Z výsledků znázorněných na obrázku (Obrázek 25) je vidět, že postačující doba sorpce vhodná pro dostatečné nasorbování VOC je 240 sekund, nebo-li 4 minuty.

Tabulka VII. Tabulka závislosti určení optimální doby sorpce VOC

čas (s)	Hexan plocha píku (u)	Cyklohexan plocha píku (u)	Xylen plocha píku (u)
15	3 293 313	1 095 264	780 374
30	8 574 364	2 772 265	23 328 172
60	11 343 519	5 525 285	35 692 364
120	14 537 253	6 628 029	36 956 596
240	15 323 100	6 835 014	38 505 162

u - relativní jednotka plochy píku



Obrázek 25. Závislost obsahu dané organické látky na času sorpce

4.2.2 Vliv přiváděného výkonu do reaktoru na rozklad VOC - analýza SPME

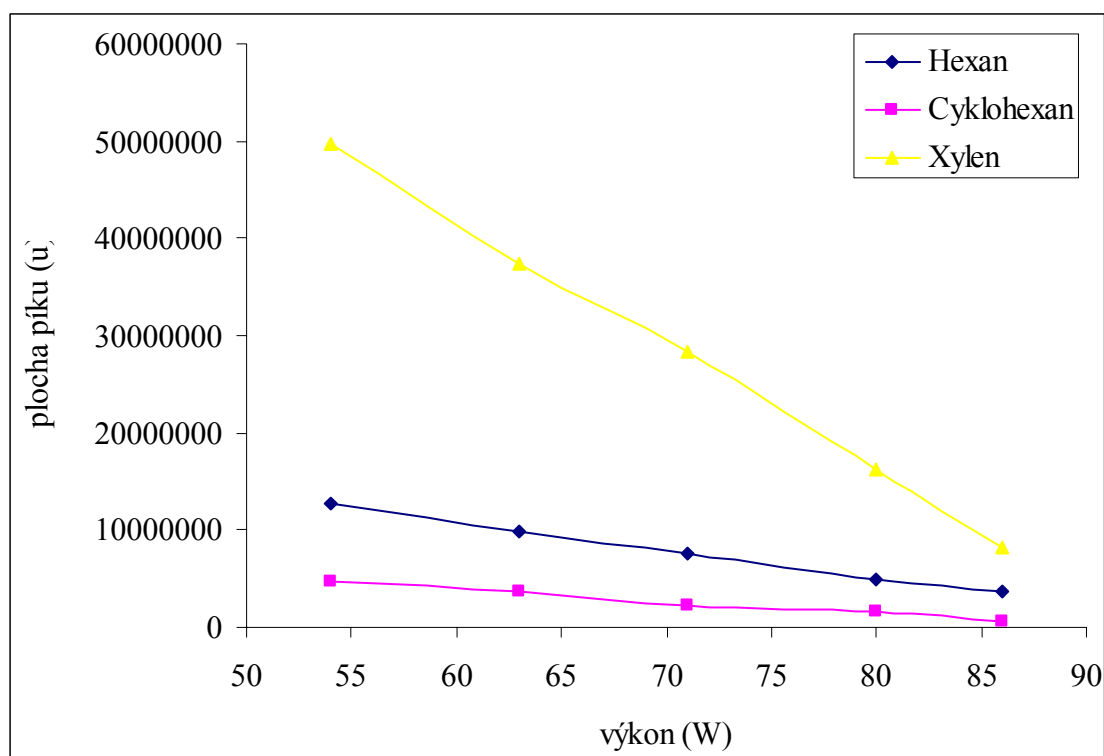
Dále byla pomocí SPME vláken sledována závislost obsahu rozkládané látky na výkonu dodávaného do reaktoru.

Pomocí SPME vláken byly sorbovány produkty rozkladu hexanu, cyklohexanu i xylenu při stejných podmínkách rozkladu. Nosný plyn unášející VOC ze zásobníku byl dusík o průtoku $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pracovní plyn byl syntetický vzduch složený z 79 % dusíku a 21 % kyslíku. Toto složení pracovního plynu odpovídá nastavení průtoku na průtokoměrech $2,66 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ dusíku a $0,84 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ kyslíku. Výkon přiváděný do reaktoru byl měněn od 54 W, 63 W, 71 W, 80 W až do 86 W. SPME sorbovaná při těchto různých výkonech a za stejných podmínek byla analyzovaná přístrojem GC-MS. Pro tuto analýzu vzorků byl vytvořen speciální teplotní program, který je uveden v experimentální části. Protože se při rozkladu sorbovala i samotná látka, která byla rozkládána, sledoval se vliv výkonu na její obsah ve vzorku.

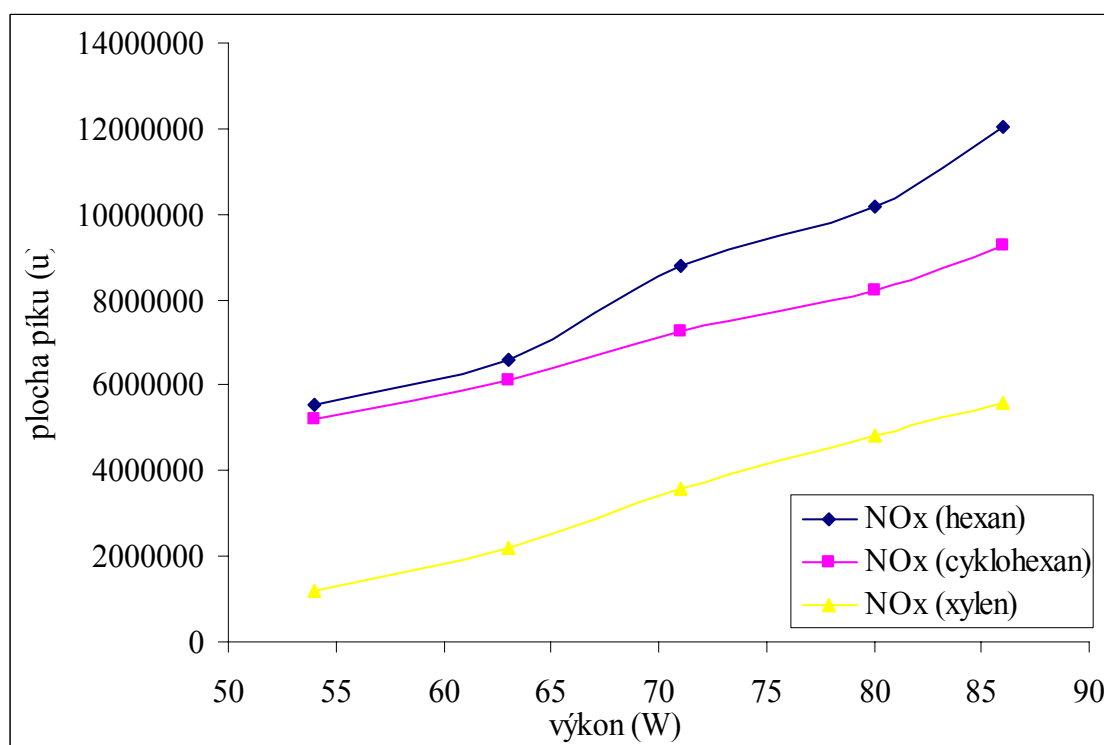
Analýzou chromatogramů získaných z přístroje GC-MS byla sestrojena závislost plochy píku (u) na výkonu dodávaného do reaktoru (W). Průběh této závislosti vidíme na obrázku (Obrázek 26).

Z obrázku může vyvodit závěr, že při rostoucím výkonu dodávaného do reaktoru úměrně klesal obsah rozkládané látky v reaktoru. Tyto charakteristiky jsou pro všechny tři organické látky přibližně stejné. Ovšem pokles obsahu xylenu je daleko prudší než u ostatních dvou organických látek.

Při tomto měření byl sledován obsah oxidů dusíku ve vzorcích, jako jediná identifikovaná nízkomolekulární látka přístrojem GC-MS. Výsledky měření pro NO_x jsou zobrazeny na obrázku (Obrázek 27). Z obrázku vyplývá, že výkon dodávaný do reaktoru významně ovlivňuje generaci oxidů dusíku. Při zvyšujícím se výkonu rostla generace oxidů dusíku.



Obrázek 26. Vliv přiváděného výkonu na množství hexanu, cyklohexanu, xyleny při jejich rozkladu měřený metodou SPME, při rostoucím výkonu



Obrázek 27. Vliv přiváděného výkonu na množství NO_x při rozkladu daných VOC, při rostoucím výkonu

V následujícím obrázku (Obrázek 28) je vynesena závislost účinnosti rozkladu látky na výkonu dodávaného do reaktoru, pro všechny tři organické látky. Z obrázku je vidět, že se vzrůstajícím výkonem dodávaným do reaktoru roste účinnost rozkladu analyzovaných látek. Lze tedy usoudit, že reaktor klouzavého obloukového výboje je vysoce účinný pro rozklad VOC.

Příklad výpočtu účinnosti rozkladu hexanu u vzorků odebraných SPME vlákny:

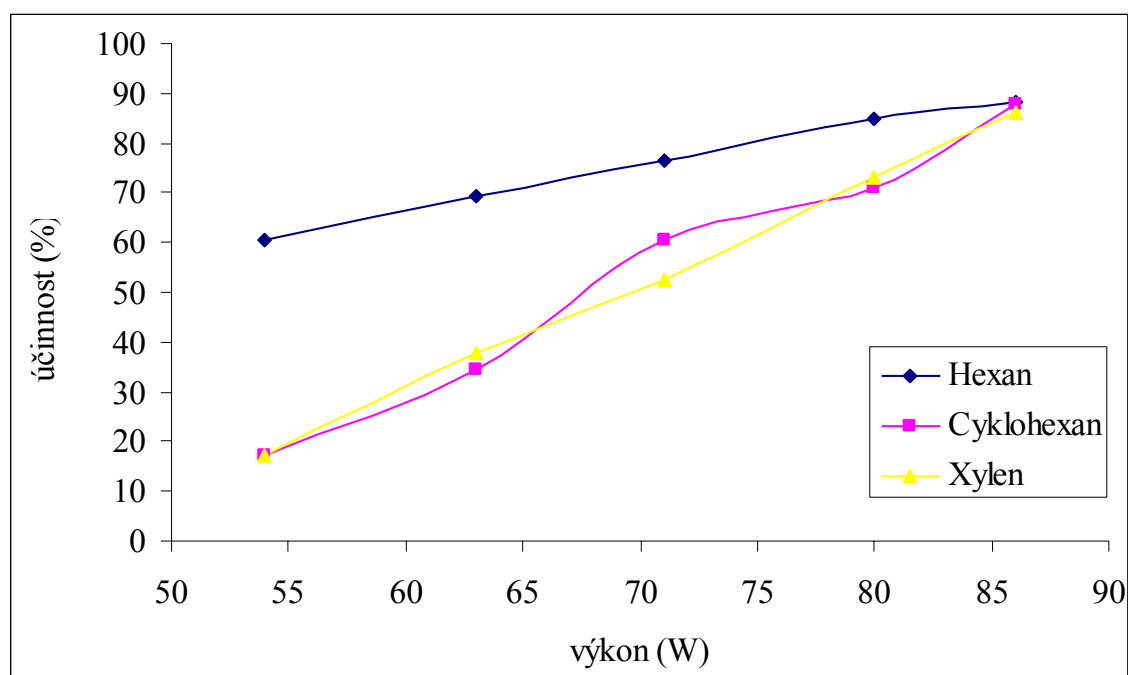
Plocha píku hexanu nasorbovaná bez rozkladu po dobu 4 minut je: 32 447 810 u. Plocha píku hexanu nasorbovaná při výkonu 54 W po dobu 4 minut je: 12 828 500 u. Výpočet účinnosti:

32 447 810.....100 %

12 828 500..... x %

$x = 40 \%$ hexanu zůstalo nerozloženo. Z toho vyplývá, že účinnost rozkladu byla 60 %.

Stejný přepočet byl u dalších dvou organických látek.



Obrázek 28. Závislost účinnosti rozkladu VOC na výkonu dodávaném do reaktoru

4.2.3 Vliv přiváděného výkonu do reaktoru na rozklad VOC - vzorky odebrané sorpčními trubičkami

Další z možností, kterou byl sledován vliv výkonu dodávaného do reaktoru na rozklad VOC, byl odběr vzorků metodou sorpčních trubiček. Sorpční trubičky jsou naplněny aktivním uhlím, na které se sorbovaly produkty rozkladu.

Podmínky při měření byly pro všechny tři organické látky stejné. Nosný plyn procházející přes zásobník s VOC byl dusík o průtoku $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Pracovní plyn mísící se s nosným plynem za zásobní láhvi byl syntetický vzduch složený z 79 % dusíku a 21 % kyslíku. Toto složení pracovního plynu odpovídá nastavení průtoku na průtokoměrech $2,66 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ dusíku a $0,84 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ kyslíku. Výkon přiváděný do reaktoru byl měněn od 54 W, 63 W, 71 W, 80 W až do 86 W. Vzorky získané nasorbováním na aktivní uhlí v sorpční trubičce byl před samotnou analýzou nutné desorbovat v sirouhlíku. Vzorky k analýze byly připraveny pro všechny tři organické látky a všechny výkony. Analýza vzorků probíhala v přístroji GC-MS. Pro tento typ kapalných vzorků byl vytvořen speciální teplotní program, který je uveden v experimentální části. Během měření bylo zjištěno, že se sorbovala rozkládaná látka a koncentrace produktů rozkladu byla tak malá, že ji nebylo možné stanovit. V dalších měřeních byla sledována závislost obsahu rozkládané látky na výkonu v reaktoru.

Výsledky měření jsou vidět na obrázku (Obrázek 29), kde je uvedena závislost obsahu rozkládané látky (plocha píku) na výkonu dodávaném do reaktoru. Lze tedy podle obrázku usuzovat, že se vzrůstajícím výkonem klesá množství rozkládané látky. Tato charakteristika je stejná pro všechny tři organické látky.

Hodnoty plochy píků byly přepočteny na účinnost a vyneseny do grafu v závislosti na výkonu. Tato závislost je uvedena v obrázku (Obrázek 30). Z obrázku vyplývá, že se vzrůstajícím výkonem rostla účinnost rozkladu daných organických látek.

Příklad výpočtu účinnosti rozkladu hexanu odebraných sorpčními trubičkami:

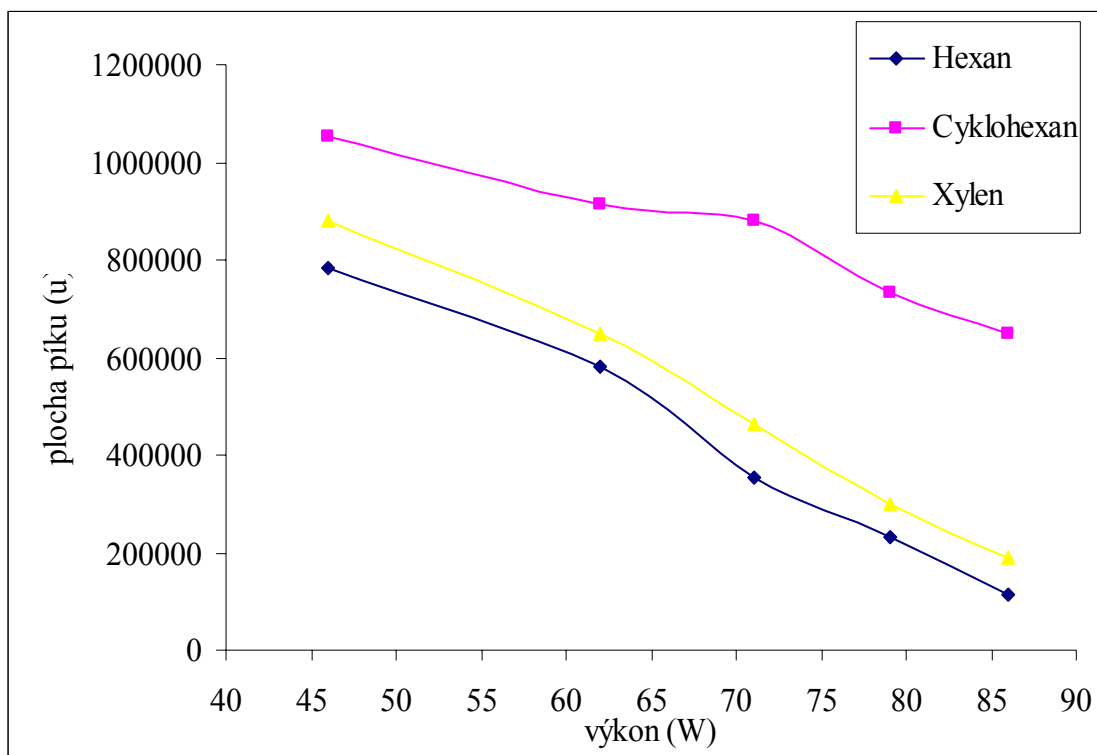
Plocha píku hexanu nasorbovaná bez rozkladu po dobu 4 minut je: 8 252 599 u. Plocha píku hexanu nasorbovaná při výkonu 54 W po dobu 4 minut je: 785 261 u. Výpočet účinnosti:

8 252 599.....100 %

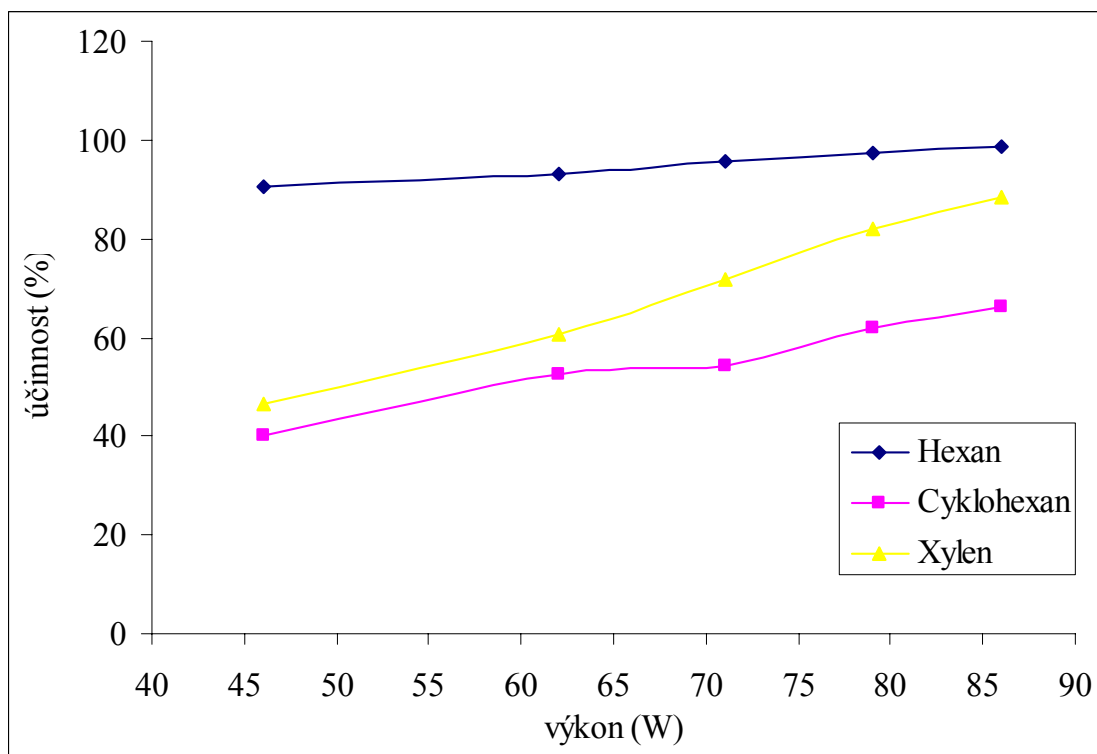
785 261.....x %

$x = 10 \%$ hexanu zůstalo nerozloženo. Z toho vyplývá, že účinnost rozkladu byla 90 %.

Stejný přepočet byl u dalších dvou organických látek.



Obrázek 29. Vliv přiváděného výkonu na množství hexanu, cyklohexanu, xylenu při jejich rozkladu měřený metodou sorpčních trubiček, při rostoucím výkonu



Obrázek 30. Závislost účinnosti rozkladu VOC na výkonu dodávaném do reaktoru

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo prostudovat vlastnosti klouzavého obloukového výboje při různých podmínkách rozkladu. Sledoval se vliv různého složení pracovního plynu a vliv výkonu dodávaného do reaktoru na vlastnosti výboje. Klouzavý obloukový výboj je rozvíjející se metoda používaná k rozkladu těkavých organických látek. Hlavním cílem této práce bylo najít hlavní a vedlejší produkty rozkladu vybraných těkavých organických látek. Byly vybrány tři zástupci VOC: hexan jako zástupce alifatických uhlovodíků, cyklohexan jako zástupce cyklických uhlovodíků a xylen jako zástupce aromatických uhlovodíků. Tyto organické látky byly rozkládány v reaktoru za různých podmínek. Při rozkladu se měnilo složení pracovního plynu, poměr kyslíku a dusíku, a výkon dodávaný do reaktoru.

Analýzovaly se nízkomolekulární a vysokomolekulární produkty rozkladu. Nízkomolekulární produkty byly analyzovány přístrojem Testo 350 M/XL. Vysokomolekulární produkty rozkladu bylo nutné před samotnou analýzou nasorbovat na speciální povrch. Produkty se sorbovaly na SPME vlákna a na aktivní uhlí umístěné v sorpční trubičce. Poté byly připravené vzorky analyzovány v přístroji GC-MS. Výsledné chromatogramy byly analyzovány v programu MassLab, kde byly podle hmotnostních spekter určeny produkty rozkladu.

Analýzou provedenou přístrojem Testo 350M/XL byl potvrzen vznik nízkomolekulárních produktů rozkladů VOC. Před měřením s VOC byly zkoumány vlastnosti klouzavého obloukového výboje. Do reaktoru vstupoval pouze pracovní plyn, což byla směs kyslíku a dusíku. Během měření se měnil jejich poměr, když množství kyslíku rostlo, tak úměrně klesalo množství dusíku. Výsledky měření ukázaly, že reaktor samovolně generuje oxidy dusíku, tedy oxid dusnatý a oxid uhelnatý. Pro měření při rozkladu VOC byly určeny nízkomolekulární produkty rozkladu pro všechny tři organické látky stejné. Jsou jimi oxid uhelnatý, vodík a oxidy dusíku. Sledovala se také závislost koncentrace nízkomolekulárních látek na výkonu dodávaného do reaktoru. S rostoucím výkonem v reaktoru rostla úměrně koncentrace dané látky.

Analýzou vzorků odebraných pomocí SPME vláken a sorpčních trubiček byly hledány hlavní produkty rozkladu VOC. SPME vlákna potvrdila rozklad VOC vysokomolekulární látky. Produkty rozkladu v případě hexanu jsou pentanal, 4 metyl-3-pentanal, 2-butoxy-ethanol, pentan a 2-hexen. V případě rozkladu cyklohexanu byly detekovány 3-metyl-butanal, propanal, cyklohexanon, 5-hexenal a 2-pentyn-1-ol, hlavními produkty rozkladu xyleny pak byly metyl-benzen, benzaldehyd, 4-metyl-benzaldehyd, 1-nitroethyl-benzen a metanol-benzen. Analýzou získaných chromatogramů se zjistilo, že v reaktoru nedochází jenom k rozkladu VOC, ale i k cyklizaci sloučeniny za vzniku složitějších látek. V případě hexanu byly vedlejšími produkty 2,5-dihydro,2,5-dimethyl furan, dihydro-2(3H)-furanon, 3-fenyl-2-propenal a jiné. V případě cyklohexanu vznikaly ještě tetrahydro-2-methyl-2-furanol, fenol, 4-hydroxy-cyklopenten, tetradekan a 6,6-dimethylcyklohex-2-en-1-ol. Vedlejšími produkty rozkladu xyleny byly dihydro-3-methyl-2,5-furandion, 2,5-dimethyl-2,5-cyklohexadien-1,4-dione, 2,6-dimethylfenol, 1,3-dimethyl-2-nitrobenzen a dihydro-2(3H)-furanone.

Vzorky odebrané pomocí sorpčních trubiček po analýze ukázaly, že se sorbovala především látka, která byla v reaktoru rozkládána. Jelikož koncentrace produktů rozkladu

v analyzovaném vzorku byla příliš nízká pro adekvátní analýzu, sorpční trubičky byly v dalších měřeních využity jen pro kvantitativní stanovení rozkladu látek v závislosti na dodávaném výkonu. Závislost rozkladu látek na výkonu byla sledována i pomocí SPME vláken, která byla použita pro kvalitativní stanovení. Výsledky analýzy potvrdily očekávaný předpoklad, že s rostoucím výkonem dodávaným do reaktoru, roste účinnost rozkladu VOC. Získané výsledky byly téměř shodné v obou případech odběrových technik.

Úkolem práce bylo ještě prostudovat vliv koncentrace kyslíku na produkty rozkladu metodami SPME vláken a sorpčními trubičkami. Z důvodů dlouhodobé technické závady na přístroji GC-MS nebylo možné tento úkol proměřit. Ostatní cíle stanovené zadáním této práce byly úspěšně splněny.

6 LITERATURA

- ¹ Martišovits, V.: Základy fyziky plazmy, Univerzita Komenského, Bratislava, 2006.
- ² Janča, J., Kudrle, V., Eliáš, M.: Fyzika plazmatu I, Skripta MU v Brně PřF, 2003.
- ³ Reakce v plazmatu, z <http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=1>, [30.11.2007].
- ⁴ Gliding Arc Discharge, z <http://www.me.uic.edu/research/lans/kennedy/ga.htm>, [5.11.2002].
- ⁵ Grossmannová, H.: Diplomová práce, Studium rozkladu organických sloučenin v netermálním plazmatickém výboji, FCH VUT, Brno, 2004.
- ⁶ Informace z <http://synergytechnologies.com/glidarc>, [20.2.2003].
- ⁷ Čičinamec, P.: Elektřina a magnetismus, Alfa, Bratislava, 1980.
- ⁸ Integrovaný registr znečišťování, z http://www.irz.cz/latky/nemethanove_tekave_o, [24.1.2008].
- ⁹ Slánská, K.: Diplomová práce, Studium rozkladu organických látek ve výbojích za atmosférického tlaku, FCH VUT, Brno, 2004.
- ¹⁰ Cal, M.P., Schluep, M.: Destruction of Benzene with Non-Thermal Plasma in Dielectric Barrier Discharge Reactors, *Environmental Progress*, 2001, no. 20, pp. 151 - 156.
- ¹¹ Bezpečnostní listy; z www.merck.cz, [16.2.2008].
- ¹² Sommer L.: Základy analytické chemie II, 1. vydání, Skriptum FCH VUT, VUTIMUM 2000.
- ¹³ Klouda, P.: Moderní analytické metody, Nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava, 2003.
- ¹⁴ Plynová chromatografie, z http://www.kch.zcu.cz/cz/di/sks/08-PLYNOVA_CHROMATOGRAFIE.pdf, [14.3.2008].
- ¹⁵ Plynová chromatografie, z <http://www.upce.cz/priloha/kalch-anal3-gc>, [14.3.2008].
- ¹⁶ Hmotnostní spektrometrie, z http://linux.fjfi.cvut.cz/~sunie/akce/tcn/2004/sbornik/pdf/jindra/hmotnostni_spektrometrie.pdf, [20.3.2008].
- ¹⁷ Böhm S., Smrčková-Voltrová S. (1995), Strukturní analýza organických sloučenin, skripta VŠCHT Praha, Praha.

-
- ¹⁸ Hmotnostní spektrometrie, z http://www.pmfhk.cz/Prednasky/Zaklady_MS.pdf, [20.3.2008].
- ¹⁹ Kolář, K.: Pojednání k disertační práci, FCH VUT, Brno, 2004.
- ²⁰ Sorpční trubičky, Dvořáčková, M.: Návod na laboratorní cvičení z předmětu Ochrana ovzduší, ze stránky: <http://uiozp.ft.utb.cz/uiozp/studmat/2007410131631/T8OOV3.doc>, [20.3.2008].
- ²¹ TESTO 350 M/XL, z http://www.testoservis.cz/data/products_pages/350pdf.html, [15.4.2008].

7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

T termodynamická teplota (K)

E energie (J)

k_i ionizační konstanta

n_e koncentrace elektronu

n_0 koncentrace plynu

τ_i čas (μs)

$J(T)$ elektrický proud

V_0 napětí

R průměr oblouku

τ_L čas (ms)

W rozptýlená energie

m hmotnost iontu

z náboj iontu

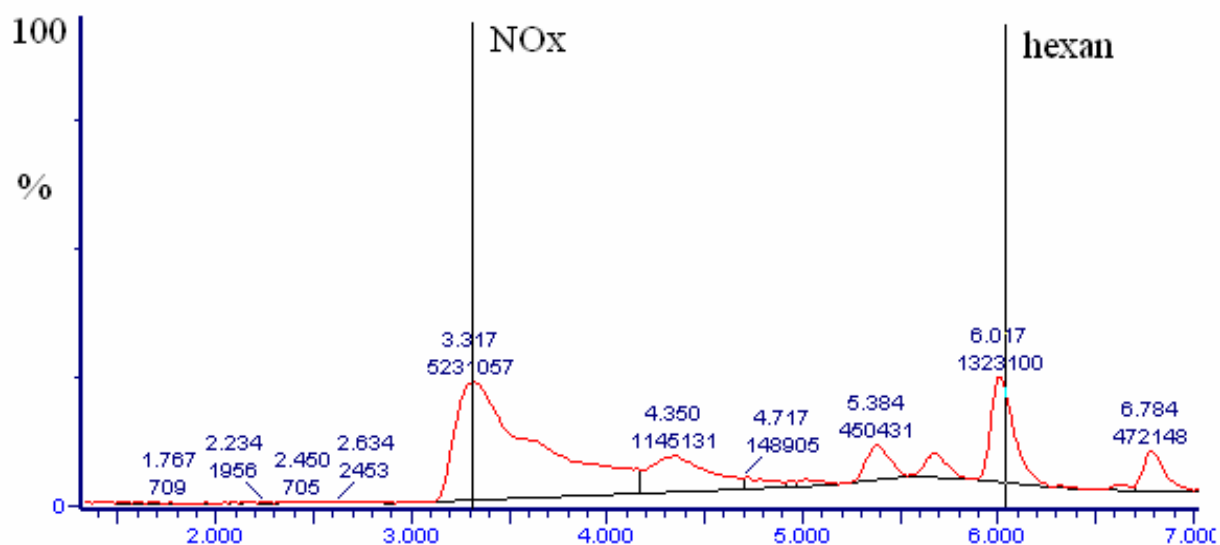
8 SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA 1 *Chromatogram hexanu, hmotnostní spektrum hexanu*

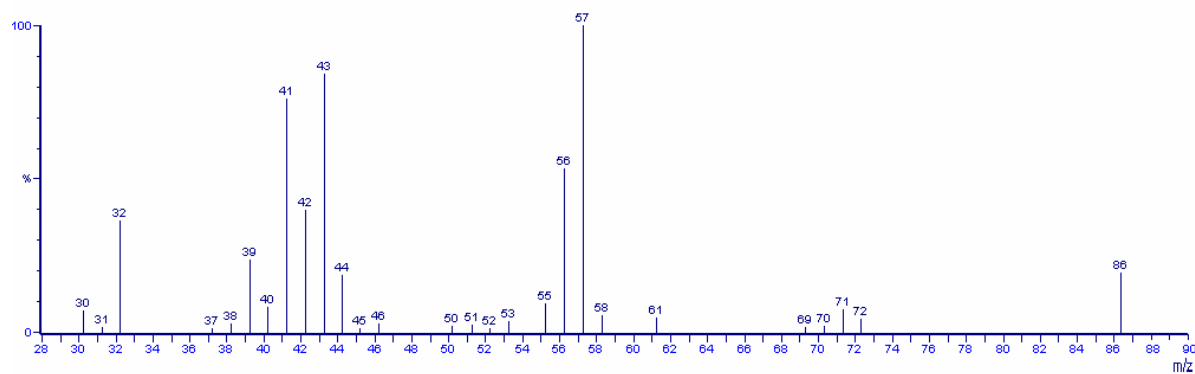
PŘÍLOHA 2 *Chromatogram cyklohexanu, hmotnostní spektrum cyklohexanu*

PŘÍLOHA 3 *Chromatogram xylenu, hmotnostní spektrum xylenu*

PŘÍLOHA 1



Chromatogram hexanu, retenční čas hexanu 6,087 min, plocha píku 1 323 100 u

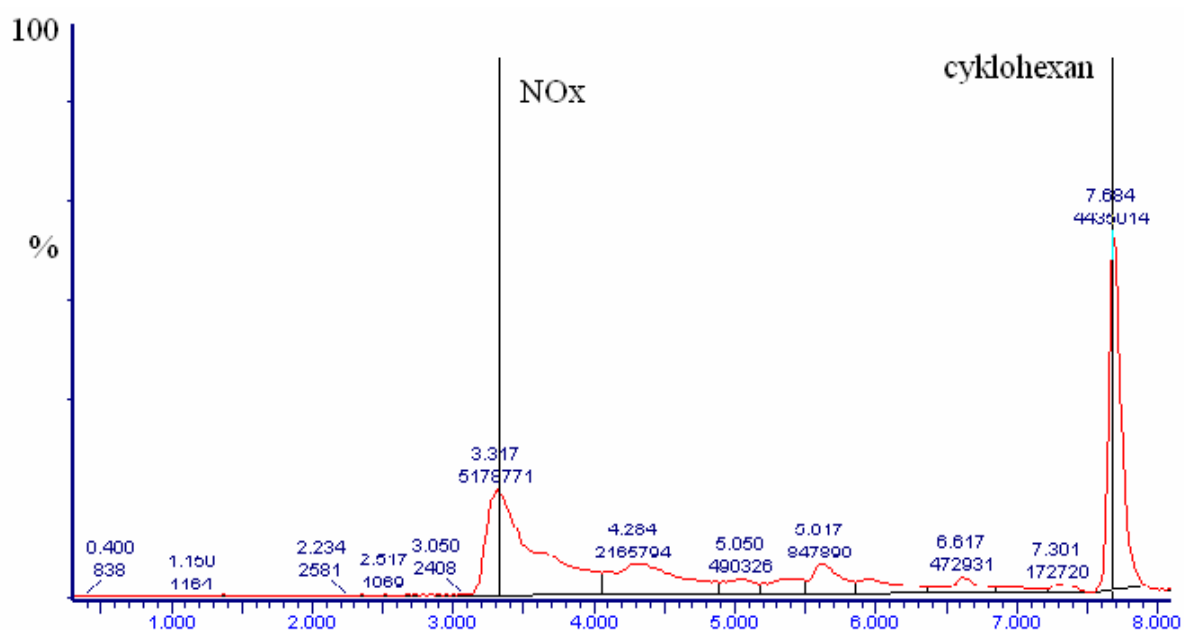


Hmotnostní spektrum hexanu

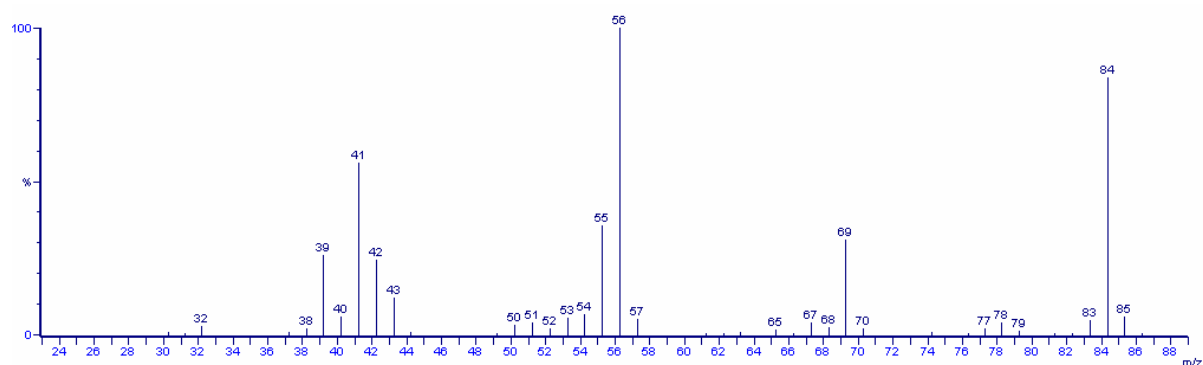
Přehled vybraných látek zobrazených v chromatogramu

Látka	Retenční čas (min)	Plocha píku(u)
oxidy dusíku	3,317	5 231 057
pentanal	4,350	1 145 131
butyl-oxalate-hydrazin	5,384	450 431
hexan	6,017	1 323 100
metyl-cyklopentan	6,784	472 148

PŘÍLOHA 2



Chromatogram cyklohexanu, retenční čas cyklohexanu 7,684 min, plocha píku 4 435 014 u

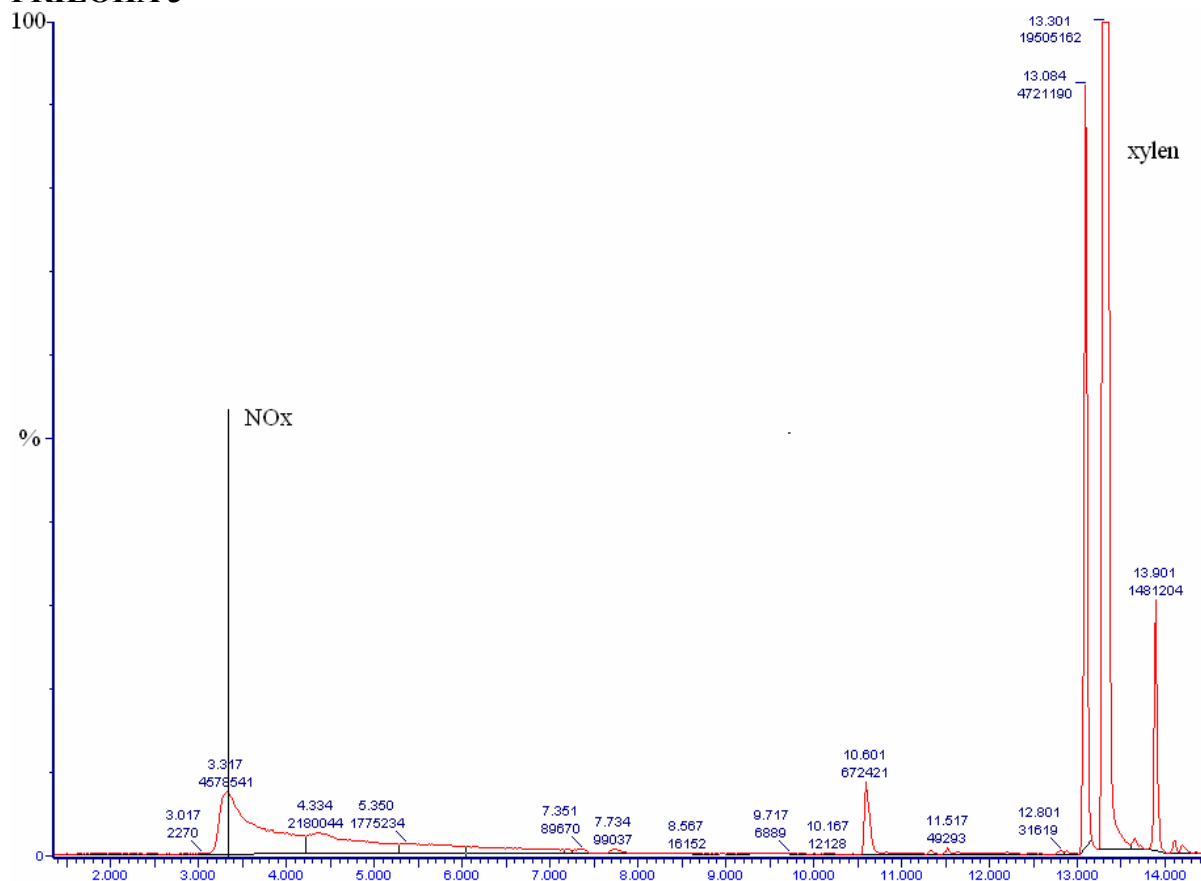


Hmotnostní spektrum cyklohexanu

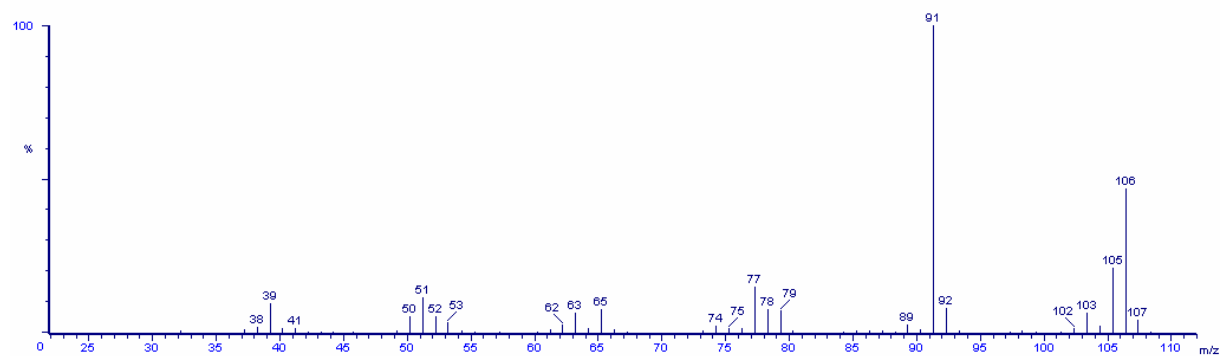
Přehled vybraných látek zobrazených v chromatogramu

Látka	Retenční čas (min)	Plocha píku(u)
oxidy dusíku	3,317	5 178 771
2-hexanol	4,284	2 165 704
2-metyl-propanal	5,017	847 900
2-hexen	6,617	472 931
cyklohexan	7,684	4 435 014

PŘÍLOHA 3



Chromatogram xyleny, retenční čas xyleny pro všechny tři izomery 13,084 min; 13,301 min; 13,901 min, plocha píků izomerů 4 721 190 u, 19 505 162 u, 1 481 204 u



Hmotnostní spektrum xyleny

Přehled vybraných látek zobrazených v chromatogramu

Látka	Retenční čas (min)	Plocha píku(u)
oxidy dusíku	3,317	4 570 541
2-hexanol	4,335	2 180 044
metyl-benzen	10,601	672 421
xylen	13,084	4 721 190
xylen	13,301	19 505 162
xylen	13,901	1 481 204